

أسس الكيمياء الفيزيائية
أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء الفيزيائية

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

أسس الكيمياء الفيزيائية

أ.د. محمد مجدى واصل

رقم الإيداع

4610

الترقيم الدولي I.S.B.N.

977-358-063-6

حقوق النشر

الطبعة الثانية ٢٠٠٨ م

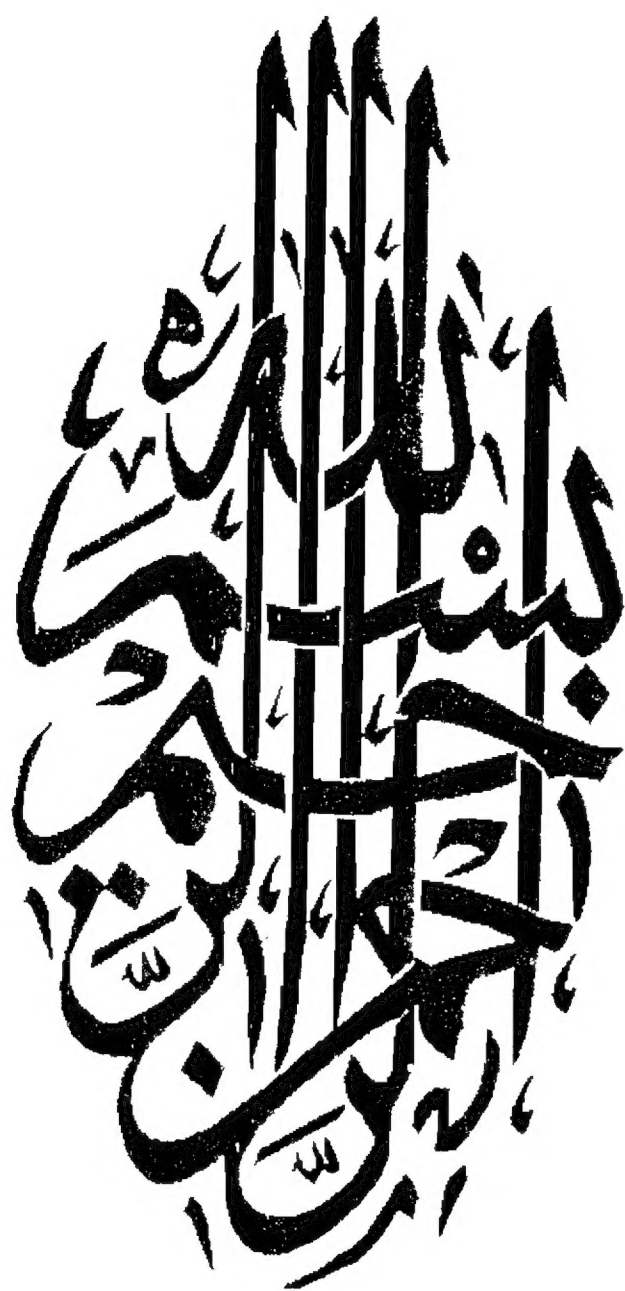
جميع الحقوق محفوظة للناشر

دار الفجر للنشر والتوزيع

4 شارع هاشم الأشقر - النهضة الجديدة - القاهرة

ت : 6246252 (00202) ف : 6246265 (00202)

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هذا كتابة و مقدما .



الإهداء

- * إلي روح أبي وأمي
 - * إلي زوجتي وأولادي وأحفادي
 - * إلي كل الدارسين
 - * إلي كل الباحثين
- في مصر والعالم العربي

قال الإمام جعفر الصادق ، رضي الله عنه ،

عجبت لمن ابتلي بالخوف

كيف يغفل عن قول الله تعالى :

" حسبن الله ونعم الوكيل "

وعجبت لمن ابتلي بمكر الناس

كيف يغفل عن قول الله تعالى :

" وأفوض أمري إلى الله إن الله بصير بالعباد "

وعجبت لمن ابتلي بالضر

كيف يغفل عن قول الله تعالى :

" رب إني مسني الضر وأنت أرحم الراحمين "

وعجبت لمن ابتلي بالغم

كيف يغفل عن قول الله تعالى :

" لا اله إلا أنت سبحانك إني كنت من الظالمين "

بسم الله الرحمن الرحيم

" المقدمة "

لا يخفي علي أحد ما أن للكيمياء الفيزيائية أهمية بالغة في حياتنا الراهنة وذلك علي الصعيدين : الأكاديمي والتطبيقي ، كما أنها تشكل القاعدة المشتركة بين الكيمياء والفيزياء ، ولا سيما أنها تدرس العلاقة المشتركة بين الظواهر الكيميائية والفيزيائية مستخدمة في ذلك الوسائل التجريبية والنظرية لهذين العلمين

ولقد نشر أول كتاب جامعي في الكيمياء الفيزيائية عام ١٨٦٥ " خاركوف " بروسيا . كما قام العالم " أوستفالد " بإلقاء أول محاضراته في الكيمياء الفيزيائية لأول مرة في جامعة " لاينبرج " عام ١٨٨٠ ، ثم أسس بمساعدة " فانت هوف " ، وأرهمينوس " أول قسم للكيمياء الفيزيائية في جامعات العالم عام ١٨٨٧ ، وأصدر هذا القسم بعد ذلك أول نشرة علمية دورية في الكيمياء الفيزيائية .

هذا وتمتاز الكيمياء الفيزيائية بالشمولية كعلم يجمع بين الكيمياء الغير عضوية والكيمياء العضوية ، ومن ثم يصعب جمعه في كتاب واحد يحيط بموضوعاته إحاطة تامة .

ولقد قمت بتأليف هذا الكتاب " أسس الكيمياء الفيزيائية " تمشياً مع السياسة العربية في تعريب العلوم ، بحيث يتناول كل من : النظرية الحركية للغازات ، والديناميكا الحرارية ، والكيمياء الحرارية ، والكيمياء الحركية ، والكيمياء الضوئية ، والكيمياء الغروية ، وكيمياء الحفز ، والكيمياء الكهربائية ، وكيمياء

السطوح ، وكيمياء المحاليل . هذا وقد إستخدم في ذلك الوحدات الدولية في جميع الأمثلة المحولة .

وأخيراً أرجو أن أكون قد وفقت في عرض هذا الكتاب عرضاً يتناسب والفائدة المرجوة منه إسهاماً مني في التيسير علي طلابي الأعزاء الدارسين والباحثين ، وزملائي الأفاضل . والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل

الباب الأول النظرية الحركية للغزات

بسم الله الرحمن الرحيم

الباب الأول

النظرية الحركية الجزيئية للغازات

The Kinetic – Molecular Gas Theory

مقدمة:-

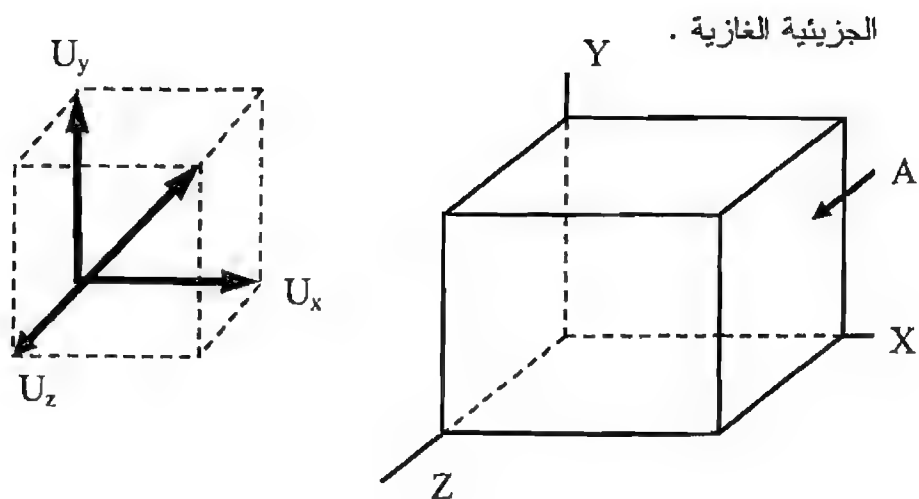
يمكن فهم القوانين الغازية والتعرف علي خصائص الغازات من خلال النظرية الحركية الجزيئية . ويعتبر الغاز وفق هذا النموذج مؤلفاً من عدد كبير من الدقائق الصغيرة التي تسمى بالجزيئات (Molecules) والجزيئات الغازية تكون قادرة علي الحركة في جميع الاتجاهات وتصطدم مع بعضها وبجدران الوعاء الذي يحتويها . والنظرية الحركية الجزيئية الغازية جاءت بالفكرة الجزيئية للغازات . ونتيجة لتطبيق هذه النظرية تولدت معلومات إضافية أخرى تخص سلوك الجزيئات . وقد ساعدت أعمال العلماء من أمثال بولتزمان (Boltzmann) وماكسويل (Maxwell) وكلازيوس (Clausius) علي تكريس النظرية الجزيئية الحركية الغازية وتطورها .

ويمكن تلخيص النظرية الحركية الجزيئية للغازات كما يلي :-

- 1- يتألف أي غاز من عدد كبير من الدقائق ، أو الجزيئات ، وتكون الجزيئات صغيرة قياساً بالمسافات التي تفصل بينها وقياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي الجزيئات .
- 2- تكون جزيئات الغاز في حالة حركة عشوائية مستمرة .
- 3- تصطدم جزيئات الغاز ببعضها البعض وبجدران الوعاء الذي يحتويها وتكون الإصطدامات الجزيئية عادة مرنة (Elastic) حيث لا تفقد الجزيئات طاقتها الانتقالية من جراء الإصطدامات .

ضغط الغاز

سيقتصر هذا الموضوع علي التعبير عن ضغط غاز بدلاً له نموذج الحركية



نتصور وعاء مكعب طول ضلعه l يحتوي على n من جزيئات غاز بكتلة m لكل جزيئية والواقع أن افتراض الوعاء المكعب الشكل ليس أمراً ضرورياً ولكنه يسهل المعالجات الرياضية لبلوغ الغاية المرجوة . بفرض أن سرعة جزيئية الغاز i الموجودة في الوعاء هي U_i وبحيث يمكن تحليل هذه السرعة إلى مركباتها الأساسية U_{xi} ، U_{yi} ، U_{zi} التي تكون متعامدة مع بعضها البعض ومتجهة بموازاة الأضلاع الثلاثة المتعامدة للوعاء المكعب . يكون مربع سرعة الجزيئية i كما في -

$$U_i^2 = U_{xi}^2 + U_{yi}^2 + U_{zi}^2$$

وسيتم التركيز في معالجتنا الرياضية على السرعة U_{xi} التي تمثل مركبة السرعة U_i باتجاه المحور X . انه نتيجة للسرعة U_{xi} فان الجزيئية i ستصطدم مع وجه الوعاء الذي يكون عمودياً على الاتجاه X ، ثم لا تثبت أن ترتد الجزيئية وتصطدم بعد ذلك بالوجه المقابل للوعاء . أن ضغط الغاز وفق نموذج الحركة الجزيئية ينجم عن الاصطدامات الجزيئية للغاز مع الأوجه الداخلية للوعاء . والجزيئية المصطدمة بالوجه تسلب قوة f عليه . وبما أن القوة هي حاصل ضرب معدل تغيير كمية الحركة في عدد اصطدامات الجزيئية الواحدة في الثانية الواحدة مع الوجه A حيث يعبر المقدار

$$mu_{xi} - (-mu_{xi}) = 2mu_{xi}$$

عن معدل تغيير كمية الحركة الناجم عن الاصطدام الواحد باعتبار mu_{xi} كمية الحركة الجزيئية i بعد الارتداد عن الوجه . ولما كان عدد الاصطدامات التي

تحدثها الجزيئه i مع الوجه في الثانية الواحدة هو :

$$\frac{mu_{xi}}{2\ell}$$

باعتبار أن الجزيئة تقطع مسافة 2ℓ في كل اصطدام مع الوجه A . تكون القوة
الناجمة عن اصطدامات الجزيئة i مع الوجه A في الثانية الواحدة هي :-

$$f = (2mu_{xi}) (u_{xi} / 2\ell)$$

$$f = \frac{mu_{xi}^2}{\ell} \quad (1)$$

ويكون الضغط P_i الناجم عن هذه القوة المسلطة علي الوجه A والذي تبلغ مساحته ℓ^2 أي :-

$$P_i = \frac{m_i U_{xi}^2}{(\ell)(\ell^2)} = \frac{m_i U_{xi}^2}{\ell^3} \quad (2)$$

وعليه يكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ الناجم عن n من الجزيئات :

$$P_{tot.} = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots + P_n$$

$$P_{tot.} = \frac{m_1 u_{x1}^2 + m_1 u_{x2}^2 + \dots + m_i u_{xi}^2 + \dots + m_n u_{xn}^2}{\ell^3}$$

$$P_{tot.} = \sum_{i=1}^n \frac{m_i u_{xi}^2}{\ell^3} = \frac{m}{\ell^3} \sum_{i=1}^n U_{xi}^2 \quad (3)$$

وبما ان تعريف معدل السرعة باتجاه x هو :

$$\overline{U_x^2} = \sum_{i=1}^n U_{xi}^2$$

ويكون الضغط الكلي $P_{tot.}$ كما في :-

$$P_{tot.} = \frac{mn}{\ell^3} \overline{U_x^2} \quad (4)$$

ولما كان بالامكان التعبير عن معدل ربع السرعة بدلاً له مكوناته في الاتجاهات x, y, z فان

$$\begin{aligned} U_1^2 &= U_{x1}^2 + U_{y1}^2 + U_{z1}^2 \\ U_2^2 &= U_{x2}^2 + U_{y2}^2 + U_{z2}^2 \\ &\vdots \\ U_{n'}^2 &= U_{xn'}^2 + U_{yn'}^2 + U_{zn'}^2 \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{n'} U_i^2 = \sum U_{xi}^2 + \sum U_{yi}^2 + \sum U_{zi}^2$$

وبالقسمة علي n' نحصل علي

$$\overline{U^2} = \overline{U_x^2} + \overline{U_y^2} + \overline{U_z^2} \quad (5)$$

ونظراً لكون حركة الجزيئات عشوائية فانه يمكن كتابة :

$$\overline{U_x^2} = \overline{U_y^2} = \overline{U_z^2} = \frac{1}{3} \overline{U^2}$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (4) نحصل علي :

$$P_{tot.} = \frac{n' m \overline{u^2}}{3\ell^3} \quad (6)$$

وباعتبار ℓ^3 مساوياً لحجم الوعاء V تصبح العلاقة كما في :-

$$P_{tot.} = \frac{n' m \overline{u^2}}{3V} \quad (7)$$

وأن :

$$P_{tot.V} = \frac{1}{3} n' m \overline{u^2} \quad (8)$$

السرعة الجزيئية ، الطاقة الحركية ودرجة الحرارة :-

يعبر عن معدل الطاقة الحركية الجزيئية (E) بدلاً له معدل مربع السرعة

الجزيئية $\overline{U^2}$ وفق المعادلة -

$$E = \frac{1}{2} n' m \overline{u^2} \quad (9)$$

والآن يمكن كتابة المعادلة (8) بالشكل التالي -

$$PV = \frac{2}{3} n' \left(\frac{1}{2} m \bar{u}^2 \right) \quad (10)$$

وبالتعويض عن المقدار المحصور بين القوسين في المعادلة (10) عما يساويه من المعادلة (9) نحصل علي

$$PV = \frac{2}{3} n' E \quad (11)$$

ولما كان عدد أفوجادرو (N) من الجزيئات يرتبط بعدد المولات (n) وعدد الجزيئات n' بالعلاقة

$$n' = nN \quad (12)$$

وبإدخال هذه العلاقة في المعادلة (11) نحصل علي -

$$PV = \frac{2}{3} n (N E) \quad (13)$$

والمقدار NE يعبر عن الطاقة الحركية لمول واحد من الجزيئات ويرمز له \bar{E} ، وبذلك تكون :

$$PV = \frac{2}{3} n (\bar{E}) \quad (14)$$

ويرتبط المقدار PV (من القانون العام للغازات) بثبات الغاز R ودرجة الحرارة

$$PV = nRT \quad \text{المطلقة T كما في :}$$

وبذلك تصبح المعادلة (14) كما في :-

$$(\bar{E}) = \frac{2}{3} RT \quad (15)$$

وتدل هذه النتيجة علي أن معدل الطاقة الحركية الانتقالية (\bar{E}) لعدد أفوجادرو من الجزيئات الغازية يساوي $\frac{2}{3} RT$

ويمكن الإستفادة من المعادلتين (14) و (15) في اشتقاق قانوني بويل وشارل ويمكن كذلك تطبيق المعادلة (14) في درجة حرارة وضغط ثابتين علي غازين للتوصل إلي أن الحجوم المتساوية للغازين تحتوي علي نفس العدد من الجزيئات أو المولات . ويتفق هذا الاستنتاج مع فرض أفوجادرو . أما قانون دالتون للضغوط الجزيئية فان بالإمكان استخلاصه من الفرض الاساسي للنظرية الجزيئية الحركية الذي يقضي بعدم حصول تفاعل بين جزيئات الغاز وبأن الجزيئات نفسها لا تشغل حجماً محسوساً قياساً بحجم الوعاء الذي يحتوي علي الجزيئات وذلك بغرض التوصل إلي أن (أي غاز في مزيج غازي لا يتأثر بوجود الغازات الأخرى معه في المزيج ، ويكون لكل غاز عندئذ نفس الضغط كما لو كان يشغل حجم الوعاء بمفرده) .

بعض القيم العددية للطاقة الحركية والسرعة الجزيئية :

تبلغ قيمة ثابت الغاز (R) 8.314 جول للمول الواحد (J mole⁻¹)
وعليه تكون قيمة $\frac{3}{2} RT$ في درجة 25 مئوية :-

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} (8.314) (298)$$

$$= 3710 \text{ J mole}^{-1}$$

وهذا المقدار يمثل مساهمة الحركة الانتقالية في طاقة الغاز المثالي بهذه الدرجة .
ويمكن حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز باستخدام العلاقة :-

$$\bar{E} = \frac{E}{N} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

ويمثل المقدار R/N ثابت الغاز للجزيئة الواحدة ، ويسمى ثابت بولتزمان
(Boltzmann constant) ويرمز له بـ K ، وبهذا تكون

$$\bar{E} = \frac{3}{2} KT$$

والوحدة المستعملة للتعبير عن ثابت بولتزمان هي الجول للدرجة للجزيئة

(J . deg⁻¹ molecule⁻¹) . ونحصل علي قيمة ثابت بولتزمان كما يلي :-

$$K = R/N = \frac{8.314}{6.024 \times 10^{23}} \\ = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J . deg}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$$

وبذا يكون معدل الطاقة الحركية لجزيئة الغاز في 25 درجة مئوية :-

$$\bar{E} = \left(\frac{3}{2}\right) (1.3806 \times 10^{-23}) (298) = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$$

والطاقة الحركية لعدد أفوجادرو من الجزيئات تساوي :-

$$\bar{E} = N \left(\frac{1}{2} m \bar{U}^2 \right) = \frac{1}{2} (Nm) \bar{U}^2 \\ = \frac{1}{2} M \bar{U}^2 \quad (16)$$

حيث M الوزن الجزيئي الجرامي (Gram Molecular Weight) للغاز

ويربط هذه المعادلة (15 - 1) نحصل علي :-

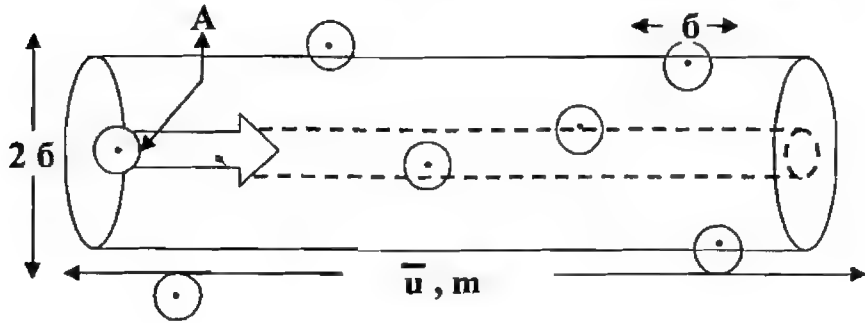
$$\bar{U}^2 = \frac{3RT}{M} \quad (17)$$

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (18)$$

ويسمى المقدار $\sqrt{U^2}$ بالجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة أو باختصار
(Root Mean Square Velocity) Rms

معدل المسار الحر ، قطر التصادم وعدد التصادم :-

تعتمد هذه الدراسة علي اعتبار الجزيئة بهيئة كرة غير قابلة للانضغاط ولها قطر محدد يرمز به σ ، عند تصور الجزيئة A في الشكل (2) التي تسير بسرعة \bar{U} متر في الثانية في اتجاه معين . نفرض أن الجزيئة A هي وحدها التي تتحرك وان بقية الجزيئات المحيطة بها غير قادرة علي الحركة ، وبحيث تصطم الجزيئة A خلال ثانية واحدة بجميع الجزيئات التي تقع مراكزها ضمن الاسطوانة الممثلة في الشكل (2) والواقع أن مسار الجزيئة A سيعاني انحرافاً نتيجة اصطدامها بالجزيئات الأخرى لكن هذا الانحراف لا يؤثر علي أسلوب معالجة الموضوع . ويبلغ حجم الاسطوانة التي يكون نصف قطرها بقدر قطر الجزيئة الواحدة $\pi \sigma^2 \bar{U}$. كما ويقدر عدد الجزيئات الموجودة داخل الاسطوانة بـ $\pi \sigma^2 \bar{U} n$ باعتبار n عدد الجزيئات الموجودة في المتر المكعب الواحد من حجم الاسطوانة .



شكل (2)

يعرف معدل المسار الحر Mean Free Path ، ويرمز له بـ L بأنه المسافة التي تقطعها الجزيئة خلال اصطدامين متعاقبين . ويعبر عنه بدلالة حاصل قسمة المسافة الكلية التي تقطعها الجزيئة في الاصطدامات المتعاقبة (وتعتبر مساوية لـ \bar{U}) علي عدد الاصطدامات التي تحدثها مع الجزيئات الأخرى خلال سيرها مسافة \bar{U} ، وهو عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة البالغ $\pi \sigma^2 \bar{U} n$ أي أن :-

$$L = \frac{\bar{U}}{\pi \sigma^2 \bar{U} n} = \frac{1}{\pi \sigma^2 n} \quad (19)$$

عند اشتقاق المعادلة (19) يفترض أن الجزيئة A هي وحدها المتحركة وان الجزيئات الأخرى التي تصطدم بها تكون في حالة سكون .

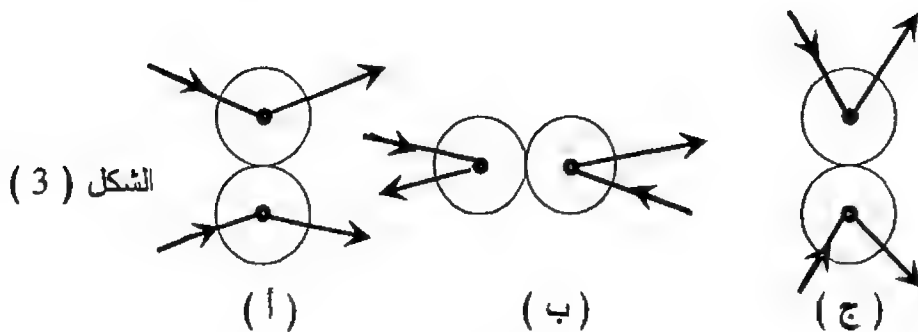
والاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات تكون نوعين :

(أ) تصادم الانحراف (Glancing Collision) وتصبح سرعة الجزيئة بعد الاصطدام صغيره قياساً بسرعتها الأصلية \bar{U} قبل الاصطدام .

(ب) التصادم الرأسي (Head on Collision) أو تصادم الرأس بالرأس ، وفيه تكتسب الجزيئة عقب الاصطدام سرعة مضاعفة قدرها $2\bar{U}$. تتضح نوعا الاصطدام في (أ) و (ب) من الشكل (3) . وهناك نوع ثالث من التصادم الذي يعتبر حصيلة نوعي التصادم المذكورين في (أ) و (ب) وهو موضح في (ج) من الشكل (3) . ويكون مسار الجزيئة في هذا النوع بعد التصادم عمودياً على مسارها

قبل وقوع الاصطدام وتكون سرعة الجزيئة عقب الاصطدام $\sqrt{2} \bar{U}$ وعلى هذا فان معدل المسار الحر L باستعمال هذه السرعة $(\sqrt{2} \bar{U})$ ادق قياساً بالقيمة التي نحصل عليها عند استخدام السرعة \bar{U} . فالجزيئة A تقطع اذن مسافة \bar{U} متر في الثانية وتكون سرعتها النسبية $\sqrt{2} \bar{U}$ حصيلة سرع الجزيئات المختلفة وبذا يكون

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (20)$$



أنواع الاصطدامات باعتبار السرعة النسبية $2\bar{U}$

أ - السرعة النسبية = صفر

ب - السرعة النسبية = $2\bar{U}$

ج - السرعة النسبية = $\sqrt{2} \bar{U}$

والملاحظ في هذه المعادلة أن معدل المسار الحر L يعتمد علي عدد الجزيئات المتصادمة n في المتر المكعب الواحد وعلي قطر الجزيئة σ ، وتقل قيمة L بازدياد σ و n ، ويطلق علي σ بقطر التصادم (Diameter Collision) كما ويطلق علي عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة الواحدة في الثانية الواحدة بعدد التصادم (Collision Number) ويرمز إليه بـ Z_1 ولما كانت الجزيئة A في الشكل (2) تقطع مسافة $\sqrt{2} \bar{U}$ متراً في الثانية الواحدة بسبب سرعتها البالغة $\sqrt{2} \bar{U}$ فان عدد الاصطدامات التي تحدثها الجزيئة خلال ثانية واحدة لابد أن يكون بقدر عدد الجزيئات الموجودة في الاسطوانة ، أي أن Z_1 معطي بالعلاقة :-

$$Z_1 = (\sqrt{2} \bar{U}) (\pi \sigma^2) (\bar{n}) \quad (21)$$

ويمهد المقدار Z_1 لحساب عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد من قبل جميع الجزيئات في الثانية الواحدة لما للمقدار الجديد من أهمية كبيرة في فهم التفاعلات الكيميائية . وسيستمر اطلاق عدد التصادم علي المقدار الجديد ولكن سيرمز له بـ Z_{11} . ولما كان المتر المكعب الواحد من الحجم يحتوي علي n من الجزيئات وان لكل جزيئة عدد تصادم Z_1 . لذا يكون المجموع الكلي للاصطدامات في الثانية الواحدة في المتر المكعب الواحد مساوياً لـ $Z_1 n$. وقد ادخل العامل $1/2$ في الحساب لغرض تفادي احتساب الاصطدام الواحد الذي يحدث بين كل جزيئين متشابهين مرتين لذا يكون :-

$$Z_{11} = 1/2 \sqrt{2} \bar{U} \pi \sigma^2 (n)^2 \quad (22)$$

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \bar{U} \pi \sigma^2 (n)^2 \quad (23)$$

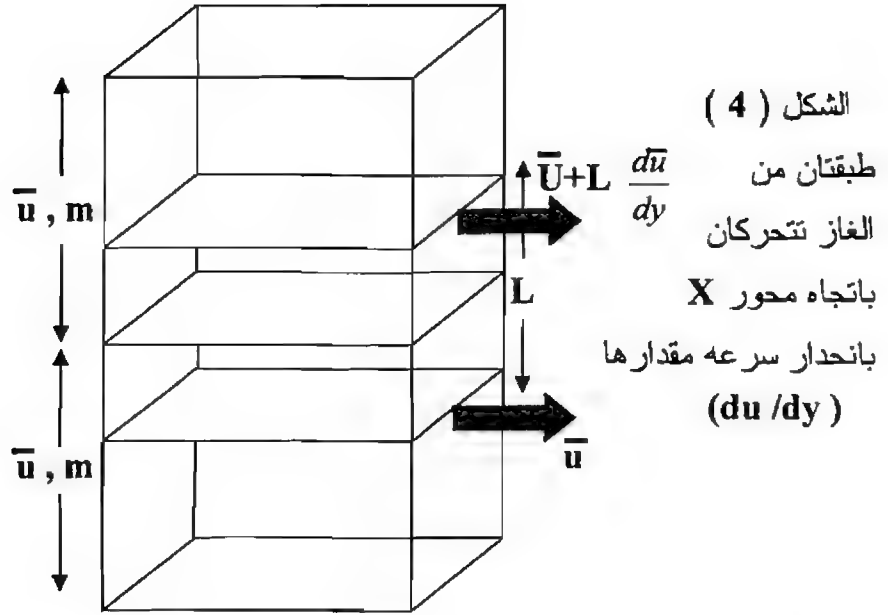
ويلاحظ من المعادلتين (20) و (23) أن كلا من L و Z_{11} يعتمد علي قطر التصادم 6 ويمكن حساب كلا من L ، Z_1 ، Z_{11} من معرفة قطر التصادم 6 باعتبار أن المقادير الأخرى مثل \bar{U} و n قابلة للحساب وهناك طرق مختلفة لحساب قطر التصادم ولعل أهمها وأكثرها شيوعاً الطريقة التي تعتمد علي قياسات اللزوجة الغازية .

النظرية الحركية للزوجة الغازات

ذكر عند وصف نموذج النظرية الجزيئية للحركة للغازات بأن جزيئات الغاز تتمتع بحرية الحركة في جميع الاتجاهات وتفصل بين الجزيئات مسافات كبيرة قياساً بحجوم الجزيئات الغازية نفسها . وهذا التصور يجب الا يعني فقدان الكامل لقوي اللزوجة في الغازات . فالسوائل الكثيفة تمتلك لزوجة عالية اما السوائل الخفيفة فتكون لزوجتها منخفضة ، والغازات تمتلك نسبياً لزوجة أقل من السوائل .

ويمكن فهم اللزوجة الغازية من خلال تصور طبقتين غازيتين متوازيتين تتحركان في نفس الاتجاه ولكن بسرعتين مختلفتين ، بحيث تكون للجزيئات في احدي الطبقتين سرعه اكبر في اتجاه الحركة قياساً بسرعة الجزيئات في الطبقة الأخرى . وبالنظر لعشوائية حركة الجزيئات الغازية فان بعض الجزيئات من الطبقة السريعة تنتقل الى الطبقة البطيئة مسببة بعض الزيادة في سرعة الطبقة البطيئة . وبالمقابل تنتقل بعض الجزيئات من الطبقة البطيئة الى الطبقة السريعة وتسبب خفصاً نسبياً في سرعة الطبقة السريعة . ويستمر هذا التبادل بين جزيئات الطبقتين ، بل وبين جزيئات الطبقات المختلفة اذا نظر الي الغاز نظرة أشمل من حصر النظر في طبقتين فقط . وسيكون من شأن هذا التبادل تقريب السرعة الغازية المختلفة من سرعة موحدة ان تيسر ذلك ، ويمكن دور اللزوجة وتأثيرها في صعوبة حركة طبقة ، أو جزء معين ، من الغاز نسبة الي طبقة أخرى ، أو جزء آخر منه .

ويمكن وصف النظرية الحركية للزوجة الغازية بالاستعانة بالشكل (4) حيث يفترض طبقتين من غاز مساحة كل منها بقدر وحدة السطح وتفصلهما مسافة بقدر معدل المسار الحر (L) للغاز . يتصور أن الغاز يجري في الطبقة السفلي باتجاه محور X بسرعة \bar{U} وبسرعة أكبر تساوي $\bar{U} + \frac{d\bar{u}}{dy}$ في الطبقة العليا وفي



نفس اتجاه حركة جزيئات الطبقة السفلي البطيئة ويفهم من أنحدار السرعة $d\bar{u}/dy$ (Velocity Gradient) أن سرعة الغاز تزداد بمقدار $d\bar{u}$ على ارتفاع dy من الطبقة السفلي ، ويكون هناك تبادل مستمر بين بعض جزيئات الطبقتين بحيث تتغير كمية حركة كل طبقة قليلاً من جراء انتقال الجزيئات إليها من الطبقة الأخرى . ويكون تغير كمية الحركة هذا بالزيادة أو النقصان بحسب اتجاه انتقال الجزيئات . فيكون التغير بالزيادة إذا انتقلت الجزيئات من الطبقة العليا السريعة إلى الطبقة السفلي البطيئة وبالعكس ويمكن القول بصورة عامة أن ثلث الجزيئات الغازية الموجودة في حجم معين لها سرع باتجاه محور X ، والثلث الثاني تكون سرعتها باتجاه محور Y بينما تكون سرع الثلث الباقي من الجزيئات باتجاه محور Z وعلي هذا الأساس فإن ثلث الجزيئات المتحركة باتجاه محور Y فعالة في تبادل كمية الحركة بين الطبقات الغازية المختلفة ويبلغ مقدار كمية الحركة الذي تضيفه أو تطرحه الجزيئة المنقلة من طبقة إلى أخرى :

$$m [L (d\bar{u} / dy)]$$

أي حاصل ضرب كتلة الجزيئة (m) في مقدار التغير في السرعة ($d\bar{u} / dy$) على مدي البعد الفاصل (L) بين الطبقتين . ويمكن بالتالي حساب القوة التي تتناظر هذا التغير في كمية الحركة .

بتصور أن الجزيئات التي تجتاز المقطع الوسطي كما في الشكل (4) في الثانية الواحدة تحمل معها الزيادة أو النقصان في كمية الحركة في اتجاه الانسياب فالجزيئات المنقطة في الثانية الواحدة من خلال المقطع الوسطي هي تلك الموجودة في الحجم الأسفل (أسفل المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة في اتجاه محور Y نحو الأعلى أو تلك الجزيئات الموجودة في الحجم الأعلى (أعلى المقطع الوسطي) والتي تمتلك مكونات سرعة باتجاه محور Y نحو الأسفل . وقد جعل بعد كل من الحجمين في الشكل (4) مساوياً لـ \bar{U} بحيث نستطيع جميع الجزيئات الموجودة في أي من الحجمين اجتياز المقطع الوسطي إذا كانت تمتلك مكونات سرعة مناسبة . وإذا كانت هناك n من الجزيئات في المتر المكعب من الحجم فتكون هناك $\frac{1}{6} n \bar{U}$ من الجزيئات التي تحاول مغادرة الحجم الأسفل خلال ثانية واحدة باتجاه الحجم الأعلى وبالمقابل تحاول $\frac{1}{6} n \bar{U}$ من الجزيئات مغادرة الحجم الأعلى خلال نفس الزمن متجه نحو الحجم الأسفل . ويكون التبادل الكلي للجزيئات بين الحجمين بقدر $\frac{1}{3} n \bar{U}$ جزيئة في الثانية الواحدة ويبلغ مقدار التغير في كمية الحركة نتيجة هذا التبادل .

$$\left(\frac{1}{3} n \bar{U} \right) [mL (d\bar{u}/dy)]$$

واستناداً الي قانون نيوتن فإن هذا التغير في كمية الحركة يعبر عن القوة (f) المؤثرة من قبل طبقات الغاز علي بعضها البعض أي :

$$f = \left(\frac{1}{3} n \bar{U} \right) [mL (d\bar{u}/dy)] \quad (24)$$

ولما كانت القوة (f) المؤثرة هذه تتناسب مع معامل اللزوجة (η) وفق العلاقة :

$$f = \eta (d\bar{u}/dy) \quad (25)$$

ويربط المعادلتين (24) و (25) نحصل علي

$$\eta = \frac{1}{3} n \bar{U} mL \quad (26)$$

والاشتقاق الدقيق الذي يأخذ بعين الاعتبار توزيع السرعة الجزيئية يؤدي الي نتيجة

مغايرة قليلاً عما هي مبينة في المعادلة (26) حيث تكون -

$$\eta = \frac{1}{2} n \bar{U} mL \quad (27)$$

وتستعمل هذه المعادلة في ايجاد معدل المسار الحر (L) وذلك من قياسات اللزوجة

الغازية . وبإدخال قيمة L من المعادلة (20) في المعادلة (27) نحصل علي :-

$$\eta = \frac{\bar{U} m}{2 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \quad (28)$$

وتفيد هذه العلاقة في حساب قطر التصادم (قطر الجزيئة) σ من قياسات اللزوجة η ويمكن استخدام العلاقة :-

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad (29)$$

في حساب معدل السرعة \bar{U} من معرفة الوزن الجزيئي الجرامي (m) ودرجة الحرارة المطلقة T . وبإدخال قيمة \bar{U} من المعادلة (29) في المعادلة (28) فإن :

$$\eta = \frac{m}{2 \sqrt{2} \pi \sigma^2} \left(\frac{8 RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (30)$$

ويلاحظ من هذه المعادلة ان اللزوجة الغازية تزداد مع درجة الحرارة المطلقة وتقل مع إزداد M و σ .

التوصيل الحراري :

تعتمد لزوجة أي غاز علي أنتقال كمية الحركة مع موقع تكون فيه كمية الحركة عالية الي آخر يتصف بكمية حركة قليلة ، وتنتقل الحرارة من موقع تكون درجة الحرارة فيه عالية الي آخر تكون فيه درجة الحرارة منخفضة ، أي أن انتقال الحرارة يتم من خلال إنحدار درجة الحرارة (Gradient Temperature) .

يدعي أنسياب أنسياب الحرارة من موقع الي بالتوصيل الحراري (Thermal Conductivity) . ويعرف التوصيل الحراري بأنه أنسياب الحرارة (q) في وحدة الزمن في وحدة درجة الحرارة من خلال وحدة مساحة المقطع ، أي ان -

$$q = K S (dT/dY) \quad (31)$$

حيث (dT / dY) يعبر عن أنحدار درجة الحرارة ، أو الفرق الحراري dT علي مدي dY و S تعبر عن مساحة مقطع الانسياب ، فإذا كانت هذه المساحة وحدة

$$q = K (dT/dY) \quad (32) \quad \text{واحدة فإن } _$$

ويلاحظ في هذه العلاقة وجود تناسب طردي بين الحرارة المناسبة q وانحدار

درجة الحرارة dT / dY ، اذ كلما زاد انحدار درجة الحرارة ، زادت كمية الحرارة

المناسبة . أما K فانه ثابت التناسب ، ويدعي معامل التوصيل الحراري ، (أو التوصيل الحراري) ويعبر عنه بوحدات الجول للدرجة الحرارية للمتر في الثانية الواحدة $(JK^{-1} m^{-1} s^{-1})$.

ان القوة المؤثرة (f) علي انسياب جزيئات غاز من موقع الي آخر معطاه بالعلاقة

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L m (d\bar{u}/dy) \quad (24) \text{ كما في -}$$

ويمكن الاستعاضة في هذه العلاقة عن $m (d\bar{u}/dy)$ بالمقدار (dE/dy) الذي

يعبر عن انحدار معدل الطاقة الحركية E للجزيئة ، ولذا تتحول العلاقة التالي

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L (dE/dy) \quad (33)$$

ويمكن كتابة المقدار (dE/dy) رياضياً كما في :-

$$dE/dy = (dT/dy) (dE/dT) \quad (34)$$

ولما كان :-

$$dE/dy = m C_v \quad (35)$$

حيث m كتلة جزيئة الغاز و C_v سعة الحرارة لذا تصبح المعادلة (33) كما يلي:

$$f = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v (dT/dy) \quad (36)$$

وباعتبار ان حرارة الانسياب (q) بمثابة القوة المسببة لانسياب علي مدي انحدار

درجة الحرارة ، فانه يصح ربط العلاقتين (32) و (36) معاً -

$$K \left(\frac{dT}{dY} \right) = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v \left(\frac{dT}{dY} \right) \quad (37)$$

وان :-

$$K = \frac{1}{3} n \bar{U} L m C_v$$

والاستقاقات الرياضية الدقيقة للعلاقة (24) تؤدي الي تصحيح قيمة K في المعادلة

الاخيرة الي -

$$K = \frac{1}{2} n \bar{U} L m C_v \quad (38)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع المعادلة (27) فان

$$K = \eta C_v \quad (39)$$

كما يمكن كتابة المعادلة (38) كما يلي :-

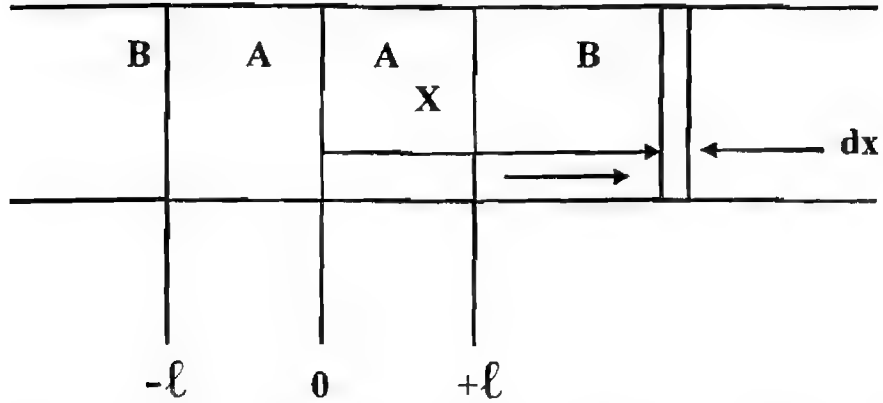
$$K = \frac{1}{2} d \bar{U} L \quad (40)$$

باعتبار d كثافة الغاز في درجة حرارة معينة .

انتشار الغازات

عند تصور غازين مثل A و B عند نفس درجة الحرارة T والضغط P .

بافتراض أن الغاز A قد حصر في منطقة تمتد من $X = -\ell$ الي $X = +\ell$ ،
وان الغاز B يملأ الفضاء المتبقي والمحصور من ما لا نهاية $(-\infty)$ الي $-\ell$ ومن
ما لا نهاية $(+\infty)$ الي $+\ell$



وبافتراض ان الحواجز بين الغازين قد أزيلت في واحد بحيث سمح للغازين بالامتزاج
معاً عن طريق انتشار (Diffusion) أحدهما في الآخر . فالحركات العشوائية
لجزيئات الغاز والاصطدامات المختلفة التي تحدث بين الجزيئات تؤدي بالتالي الي
تحقيق نفس التركيب في الحجم الكلي للغاز . ويتم الامتزاج نتيجة حركة جزيئات الغاز
باتجاهي X الموجب والسالب فقط .

بتصور طبقة رقيقة من الغاز محصورة بين X و $X+dX$ يعتمد علي عدد
جزيئات A و B في وحدة الحجم ووحدة الزمن فيها فقط علي X أي أن $C_A(x, t)$
و $C_B(x, t)$ يعبران عن تركيز جزيئات A و B فيها علي التوالي. يعبر عن جريان
جزيئات A من خلال مستوي عدد X بـ J_A وهو يمثل عدد جزيئات A المناسبة
خلال وحدة المساحة ووحدة الزمن في الاتجاه الموجب ويتناسب مع إنحدار تركيز A

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial X} \quad \text{عند } X, \text{ أي مع } (\partial C_A / \partial X) \text{ ولذا فان} \quad (41)$$

وثابت التناسب D_{AB} يسمى معامل الانتشار (Diffusion Coefficient) وتسمى
العلاقة (41) بقانون فـك الاول (Fick's First Law) .

أن العدد الكلي لجزيئات في وحدة الحجم ، عند ثبوت T و P لا يعتمد علي X

لذا يصح كتابة :-

$$\frac{(C_A + C_B)}{\partial X} - \frac{\partial C_A}{\partial X} - \frac{\partial C_B}{\partial X} = 0 \quad (42)$$

ويربط العلاقتين معاً نحصل علي -

$$J_A + J_B = 0 \quad (43)$$

ويعبر عن جريان جزيئات B بالمعادلة -

$$J_B = -D_{BA} \frac{\partial C_B}{\partial X} \quad (44)$$

ونستنتج من هذه العلاقات أن -

$$D_{BA} = D_{AB} = D$$

وعلي هذا ، فإن للمحللول المشتمل علي مكونين معامل واحد للانتشار هو D .

بتصور حجم له وحدة مساحة المقطع يقع بين X و X+dx . يعبر عن إزدياد تركيز A مع الزمن بالعلاقة $\frac{\partial C_A}{\partial t}$. والزيادة في التركيز هذه هي حصيلة الجزيئات المنتشرة الي المنطقة مأخوذاً بعين الاعتبار الجزيئات المنتشرة الي خارج المنطقة ومن ثم قسمة هذه الحصيلة علي الحجم dx أي أن :-

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{1}{dx} [J_A(x) - J_A(x + dx)] \quad (45)$$

وان

$$J_A(x + dx) = J_A(x) + \frac{\partial J_A}{\partial x} dx \quad (46)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_A}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (47)$$

وبالاعتماد علي العلاقة (41) نحصل علي :-

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) \quad (48)$$

وعلي اعتبار أن D لا تعتمد علي X يكون :-

وتدعي العلاقة (48) بقانون فـك الثاني للانتشار (Fick's Second Law of Diffusion)

وبحل هذه المعادلة التفاضلية نحصل علي قيمة التركيز C بدلالة X

$$C = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}} \exp \left(-\frac{X^2}{4DT} \right) \quad (49)$$

وعندما يساوي X صفراً (X = 0) يصبح

$$C = C_0 = \frac{N}{2(\pi DT)^{1/2}}$$

درجات الحرية

علما أن جزيئات أي غاز في درجة حرارة معينة تكون في حالة حركة مستمرة وتمتلك جزيئات الغاز طاقة حركية توازي قدرتها على الحركة والانتقال . والقدرة الحركية للجزيئات لا تقتصر على قابلية انتقالها من موقع إلى آخر لان هناك حركات أخرى تحدث في الجزيئة فالجزيئة الواحدة تعاني دورانا حول محاور معينة ، وهذه الحركات الدورانية تساهم في الطاقة الحركية للجزيئات . والجزيئة الغازية تضم في أكثر الأحيان أكثر من نره واحدة ، وان الذرات المختلفة في الجزيئة ترتبط معاً عادة بواسطة روابط كيميائية . وعلى هذا فإن ذرات الجزيئة الواحدة تعاني حركات اهتزازية وإن الطاقة الاهتزازية للجزيئات المختلفة تساهم في طاقة الغاز الكلية .

يمكن تصنيف أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز في درجة حرارة معينة كما يلي :

- حركة إنتقالية (Translational Motion)

وتشمل هذه الحركة على إنتقال مركز ثقل الجزيئة .

- حركة دورانية (Rotational Motion)

وتحدث هذه الحركة في كل جزيئة وينتج عنها كمية حركة زاوية حول مركز ثقل الجزيئة .

- حركة اهتزازية (Vibrational Motion)

وتشتمل على اهتزازات الذرات التي تتكون منها الجزيئه ولا يترتب على هذه الاهتزازات تغير مركز ثقل الجزيئة ، أو تغير في كمية الحركة الزاوية لها .

يعرف معدل الطاقة الحركية (E) الناتجة عن الحركة الانتقالية لجزيئة بالمعادلة

$$E = \frac{1}{2} m \bar{U}^2 = \frac{3}{2} KT \quad (50)$$

حيث K ثابت بولتزمان (Boltzmann Constant) . ومن المفيد الان دراسة

هذه الطاقة بدلالة مركبات السرعة على المحاور الثلاثة x , y , z . والمعروف

أن معدل مربع السرعة U^2 ترتبط بمكوناتها على المحاور الثلاثة $\bar{U}_x^2, \bar{U}_y^2, \bar{U}_z^2$

بالعلاقة (5) كما يلي _

$$\bar{U}^2 = \bar{U}_x^2 + \bar{U}_y^2 + \bar{U}_z^2 \quad (51)$$

فإذا ضرب طرفا المعادلة بالمقدار $\frac{1}{2} m$ نحصل علي _

$$\frac{1}{2} m \bar{U}^2 = \frac{1}{2} m \bar{U}_x^2 + \frac{1}{2} m \bar{U}_y^2 + \frac{1}{2} m \bar{U}_z^2 \quad (52)$$

أو أن :-

$$E = (E)_x + (E)_y + (E)_z \quad (53)$$

وتدل هذه المعادلة علي ان معدل الطاقة الحركية للجزيئة الغازية (E) مؤلف من

معدلات الطاقات الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي المحاور x, y, z .

ان توزيع معدل الطاقة الحركية الي مركبات معدل الطاقة باتجاه المحاور الثلاثة ناجم

عن امكانية توزيع السرع في الفضاء الي مركباتها علي امتداد المحاور الثلاثة ،

وتعتبر كل مركبة من مركبات الطاقة عن الحركة الجزيئة باتجاه أحد المحاور الثلاثة

المتعامدة ويصح كتابة -

$$(E)_x = (E)_y = (E)_z \quad (54)$$

وأن

$$(E)_x = \frac{1}{2} KT$$

$$(E)_x = \frac{1}{2} KT \quad (55)$$

$$(E)_x = \frac{1}{2} KT$$

وعلي هذا تكون قيمة معدل الطاقة الحركية المناظرة لحركة الجزيئة علي اي من

المحاور الثلاثة المتعامدة هي $\frac{1}{2} KT$ والنسبة للمول الواحد $\frac{1}{2} RT$. فالاتجاهات

الثلاثة المتعامدة هي أمثلة لدرجات الحرية (Degree of Freedom) . وبذا

يكون معدل الطاقة الحركية بالنسبة لكل درجة حرية هو $\frac{1}{2} KT$ بالنسبة للجزيئة

الواحدة و $\frac{1}{2} RT$ بالنسبة لمول واحد من الجزيئات

وبتصور ثلاث محاور متعامدة يمكن أن تدور حولها مكونات الجزيئة الغازية ،

وعلي هذا تكون للجزيئة الغازية ثلاث درجات من الحرية الانتقالية . والجزيئة الخطية

(Linear Molecule) . كالتي تشتمل علي ذرتين ، أي أن الجزيئة الثنائية الذرة

(Diatomic Molecule) . أو التي تشتمل في بعض الاحيان علي اكثر من ذرتين

كما هو الحال مع بعض الجزيئات المتعددة الذرات (Polyatomic Molecule)

تتميز عادة بمحورين للدوران لأن المحور الثالث يمر بالجزيئة نفسها بحيث أن دوران

الجزئية حول هذا المحور الثالث يشتمل فقط علي حركة الألكترونات دون حدوث تغير في كمية الحركة الزاوية للجزئية . وتبقى طاقة الجزئية الخطية ثابتة من جراء حركتها حول هذا المحور . ينتج من هذا أن حركة الجزئية الخطية تكون مصحوبة بتغير في كمية الحركة الزاوية وبالتالي في الطاقة ، وذلك نتيجة حركتها حول محورين فقط ، فالجزئية الخطية تمتلك إذن درجتين من الحرية الدورانية بينما تبقى درجات الحرية الدورانية للجزئية غير الخطية (Non-Linear Molecule) ثلاث. إذا اشتملت جزيئة علي n من الذرات فانها تمتلك $3n$ من درجات الحرية .

وتتوزع هذه الدرجات علي حريات الانتقال والدوران والاهتزاز كما يلي -

(1) - تمتلك الجزئية ثلاث (3) درجات من الحرية الانتقالية

(Translational Degrees of Freedom)

(2) - تمتلك الجزئية الخطية درجتين من الحرية الدورانية بينما تكون درجات الحرية الدورانية للجزئية غير الخطية ثلاث .

(3) - يكون مجموع درجات الحرية الانتقالية والدورانية خمس (5) بالنسبة للجزئية الخطية ، وست (6) بالنسبة للجزئية غير الخطية .

(4) - تمتلك الجزئية الخطية ($3n - 5$) من درجات الحرية الاهتزازية

(Vibrational Degrees of Freedom) بينما تكون درجات الحرية

الاهتزازية بالنسبة للجزئية غير الخطية ($3n - 6$) .

يكون معدل الطاقة (\bar{E}) لمول واحد من جزيئات غاز موزعاً كما يلي -

(1) - معدل الطاقة الانتقالية (\bar{E}_{tran}) وتقدر قيمة بـ $\frac{1}{2} RT$ لكل درجة من

درجات الحرية الانتقالية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة الانتقالية $3 (\frac{1}{2} RT)$ أي $\frac{3}{2} RT$.

(2) - معدل الطاقة الدورانية (\bar{E}_{rot}) ، وتقدر قيمة بـ $\frac{1}{2} RT$ لكل درجة

من درجات الحرية الدورانية ، وبذلك يكون المجموع الكلي لمعدل الطاقة

الدورانية:-

الجزئية الخطية $2 (\frac{1}{2} RT)$ أي RT

الجزئية غير الخطية $3 (\frac{1}{2} RT)$ أي $\frac{3}{2} RT$

(3) - معدل الطاقة الاهتزازية (\bar{E}_{vip}) ، وتقدر قيمته بـ RT للدرجة الواحدة .
ويمكن وفق هذه الاسس حساب معدل الطاقة الحركية لجزيئة خطية مؤلفة من
ذرتين للمول الواحد كما يلي -

$$\bar{E} = \bar{E}_{tran} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vip}$$

$$= 3(1/2 RT) + 2(1/2 RT) + (RT) = 7/2 RT$$

واذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول

$$\bar{E} = 3(1/2 RT) + 2(1/2 RT) + 4(RT) = 6 1/2 RT \quad \text{الواحد: -}$$

واذا كانت الجزيئة مشتملة علي ثلاث ذرات غير خطية ، فيكون معدل الطاقة للمول

$$\bar{E} = 3(1/2 RT) + 3(1/2 RT) + 3(RT) = 6 RT \quad \text{الواحد: -}$$

مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية

The Equipartition Principle and Heat Capacity

أستناداً الي مبدأ تساوي توزيع الطاقة ، فان الغاز الذي يجري تسخينه الي درجة حرارة معينة يكتسب طاقة حرارية من خلال كافة درجات الحرية التي يمتلكها . ويقدر مقدار هذه الطاقة بـ $1/2 RT$ للمول بالنسبة لكل محور من محاور الحرية الانتقالية او الدورانية ، وبمقدار RT للمول بالنسبة لكل محور اهتزازي . ويمكن حساب السعة الحرارية عند حجم ثابت C_v من معدل الطاقة المكتسبة . وتقدر المساهمة الانتقالية للسعة الحرارية C_v بـ $3/2 R$ أي 12.48 جول للدرجة المطلقة للمول الواحد من الغاز علي اعتبار أن قيمة R تساوي 8.314 جول للدرجة المطلقة للمول . أن هذه القيمة المحسوبة وفق مبدأ تساوي توزيع الطاقة قابلة للمقارنة مع القيم المستخلصة عملياً بالنسبة للغازات الاحادية الذرة مثل Ar, Ne, He وهذه الغازات تمتلك فقط درجات حرية انتقالية ، أي انها تخلو من درجات الحرية الداخلية ، أما السعة الحرارية المستخلصة للغازات الثنائية الذرة أو المتعددة الذرات فانها تزيد علي المقدار 12.48 جول للدرجة للمول ، وتزداد قيم السعة الحرارية لمثل هذه الغازات مع ارتفاع درجة الحرارة ، وتشير هذه النتيجة الي مساهمات درجات الدورانية والاهتزازية في السعة الحرارية لهذه الغازات .

ويبتدأ مبدأ تساوي توزيع الطاقة عن معدل طاقة بمقدار $RT/2$ بالنسبة لغاز ثنائي الذرة ، والمساهمة الانتقالية للسعة الحرارية (عند حجم ثابت) $C_{v,i}$ المقابلة لمثل هذا المعدل بـ $R/2$ أو 29.10 جول للدرجة المطلقة للمول . والواقع أن بلوغ هذه القيمة من السعة الحرارية عند ثبوت الحجم لا يتحقق الا في درجات الحرارة العالية . أما بالنسبة للغازات المتعددة الذرات فان التباين بين القيمة العملية للسعة الحرارية C_v والقيمة التي يتنبأ بها تساوي توزيع الطاقة يكون عادة اكبر مما في حالة الغازات الثنائية الذرة وليس باستطاعة مبدأ تساوي توزيع الطاقة تعليل بعض الظواهر مثل

(1) كون قيمة C_v المستخرجة عملياً أكبر من القيمة التي يتنبأ بها مبدأ تساوي توزيع الطاقة

(2) تزايد قيم C_v مع ارتفاع الحرارة .

(3) تباين قيم C_v بالنسبة للغازات الثنائية الذرة .

والواقع أن النظرية صالحة فقط بالنسبة للحركة الانتقالية ، ولكنها لا تنطبق علي الحركات الدورانية والاهتزازية . ولما كان مبدأ تساوي توزيع الطاقة نتيجة مباشرة للنظرية الحركية ، وبصوره خاصة لقانون توزيع بولتزمان - ماكسويل ، لذا فان هناك حاجة ماسة الي نظرية أساسية أقدر علي معالجة مشكلة السعة الحرارية ، وقد أصبحت هذه المعالجة ممكنة الان في ضوء نظرية الكم .

توزيع السرعات الجزيئية

عبرنا في المعادلة (18) عن الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة (r.m.s.) والمهم في هذا الموضوع التعرف علي القيم المختلفة للسرعة الجزيئية التي تساهم في تحديد قيمة الجذر التربيعي للمعدل ولتحقيق ذلك فانه يستعان بما يسمى توزيع بولتزمان (Boltzmann Distribution) علي محور واحد المبين في العلاقة التالية :

$$\frac{dn}{n} = A e^{-1/2 m U_x^2 / KT} \cdot dU_x \quad (56)$$

ويعبر المقدار dn/n عن كسر الجزيئات التي تتراوح سرعتها علي محور واحد

(X) من U_x الي $U_x + d U_x$ باعتبار n العدد الكلي للجزيئات في وحدة الحجم والمقدار الاسي في هذه العلاقة يشتمل علي نسبة الطاقة الحركية المناظرة للسرعة (مقدارها $\frac{1}{2}mU_x^2$) الي الطاقة KT . ويلاحظ في المعادلة (56) أن قيمة المقدار dn/n تقل مع تزايد قيمة السرعة U_x اذ نقل قيمة المقدار الاسي بزيادة قيمة U_x ، وهذا يوضح بان كسر الجزيئات التي تتراوح سرعتها من U_x الي $U_x + d U_x$ يكون أكبر في السرع المنخفضة . ويدعي المقدار الاسي $(e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT})$ بعامل بولتزمان (Boltzmann Factor) أو العامل الاسي (Exponential Factor) أما A فهو ثابت التناسب والذي يعتمد قليلاً علي درجة الحرارة . يمكن ايجاد قيمة الثابت A من تكامل الطرف الايمن للمعادلة (56) علي مدي قيم السرعة من الصفر الي ما لا نهاية كما يلي _

$$\int_0^{\infty} A e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x = 1 \quad (57)$$

$$A = \frac{1}{\int_0^{\infty} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x} \quad (58)$$

$$A = \sqrt{\frac{m}{2 \pi KT}} \quad (59)$$

وبادخال قيمة A من هذه العلاقة في المعادلة (56) نحصل علي :

$$\frac{dn/n}{dU_x} = \sqrt{\frac{m}{2 \pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} \quad (60)$$

ويبين الشكل (5) توزيع بولتزمان للسرع علي محور واحد (محور X) كما ورد في المعادلة (60) ، وفيه تلاحظ علاقة المقدار $(dn/n) / dU_x$ علي المحور العمودي مقابل السرعة U_x علي المحور الافقي . ويلاحظ في الشكل ان

الكسر الاكبر من الجزيئات يناظر أقل قيمة للسرعة ، وهي سرعة الصفر . فالقيمة القصوي لـ $\frac{dn}{n} / dU_x$ توازي سرعة الصفر . وبالنظر لاحتواء معادلة بولتزمان (وتدعي أيضاً بقانون بولتزمان) علي عامل بولتزمان الاسي وأن الأس مسبوق بإشارة سالبة فإن المقدار dn / n يتناقص بسرعة بالغة مع تجاوز السرعة لقيمة الصفر . ويعبر المحور الافقي الاسفل في الشكل (5) عن جميع قيم السرعة المحتملة ، ولذا يلاحظ بان التدرج علي محور X مشابه في الاتجاه الموجب (+x) للاتجاه السالب (- x) ، ويلاحظ أيضاً الشكل (5) أن تدرجاً للطاقة قد أضيف كمحور أفقي علوي . ونظراً لاحتواء الطاقة الحركية $\frac{1}{2}mU_x^2$ في أس عامل بولتزمان علي مربع السرعة U_x^2 فإن قيم الطاقة الحركية علي امتداد المحور الافقي الاعلي موجبة القيمة . ولابد من بيان أن التعامل وفق الشكل (5) بتوزيع السرعة علي محور واحد وأن الاحتمال الاكبر ، أي القيمة القصوي للمقدار (dn / n) المناظر للسرعة صفر علي محور واحد (محور السرعة U_x) لا يعني بالضرورة أن السرعة الاكثر احتمالاً هي السرعة صفر .

إستطاع ماكسويل (Maxwell) عام 1860 التوصل الي معادلة توزيع السرعة الجزيئية علي ثلاث أبعاد (Three Dimensional) ، ويسمي التوزيع المستحصل بتوزيع ماكسويل - بولتزمان (Maxwell - Boltzmann Distribution) .

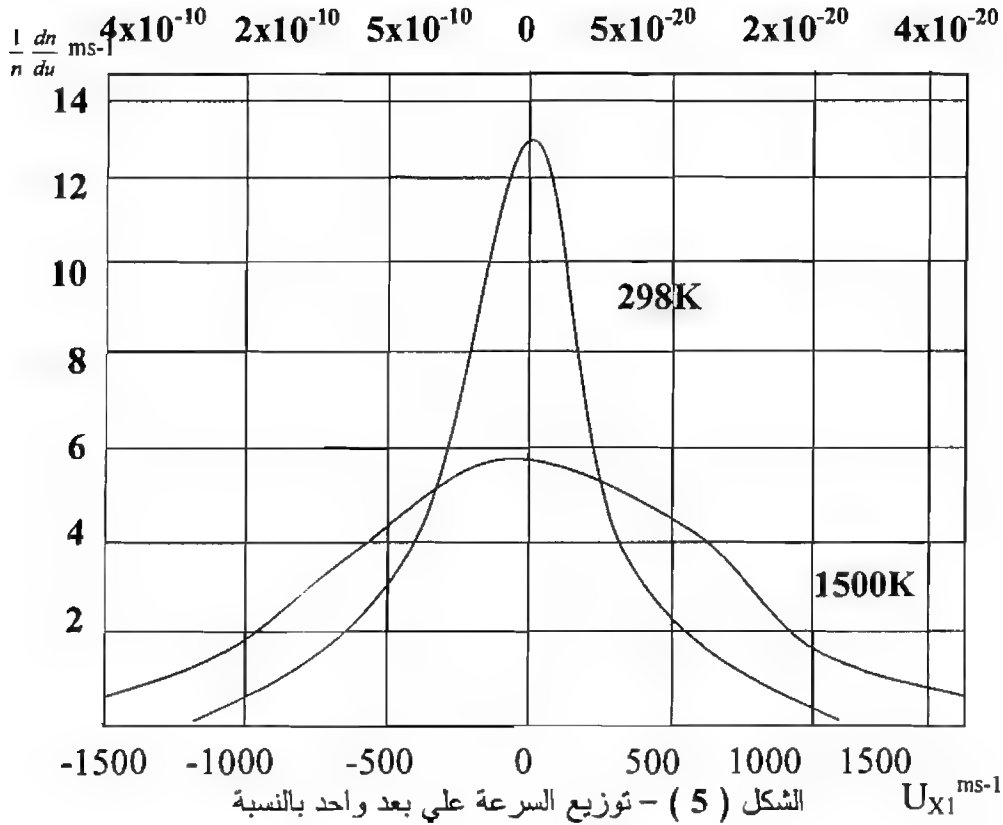
ويعبر عن كسر الجزيئات (dn / n) التي تتراوح مركبات سرعتها من U_x الي $U_x + dU_x$ ومن U_y الي $U_y + dU_y$ ومن U_z الي $U_z + dU_z$

كما يلي -

$$\frac{dn}{n} = \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_y^2 / KT} dU_y \right] \left[\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} e^{-\frac{1}{2}mU_z^2 / KT} dU_z \right] \quad (61)$$

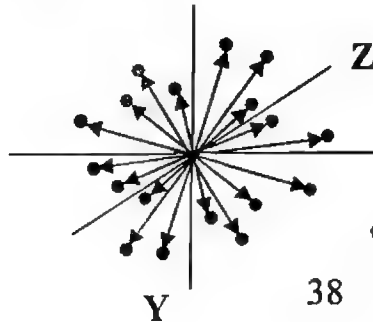
وأن :-

$$\frac{dn}{n} = \frac{m^{3/2}}{2\pi KT} e^{-\frac{1}{2}m(U_x^2 + U_y^2 + U_z^2) / KT} du_x du_y du_z$$



الشكل (5) - توزيع السرعة علي بعد واحد بالنسبة لجزيئات النيتروجين في درجتَي 1500 و 298 مطلقة

والان عند تصور أن حجماً صغيراً تتمثل فيه السرعة الجزيئية علي شكل نقاط موزعة حول نقطة مركزية ضمن الحجم الصغير كما في الشكل (6) والنقاط الموزعة حول نقطة المركز تمثل في الواقع قيم واتجاهات السرعة المختلفة في الفضاء ، وتكون كثافة اي نقطة مقياساً لقيمة سرعة معينة ، وأن جميع النقاط الواقعة علي نفس البعد من المركز في الحجم الصغير تتناظر نفس قيمة السرعة U التي ندعوها الان بالانطلاق (speed) بالنظر لعدم اعتمادها علي الاتجاه ويبقى رمزها U . والنقاط المحصورة بين قيمتي الانطلاق U و $U + dU$ تؤلف غلافاً كروياً يبلغ حجمه $4 \pi U^2 dU$



الشكل (6) - التمثيل البياني

لعوامل توزيع ماكسويل -

بولترمان حيث رسمت قيم

واتجاهات السرعة الجزيئية في الفضاء

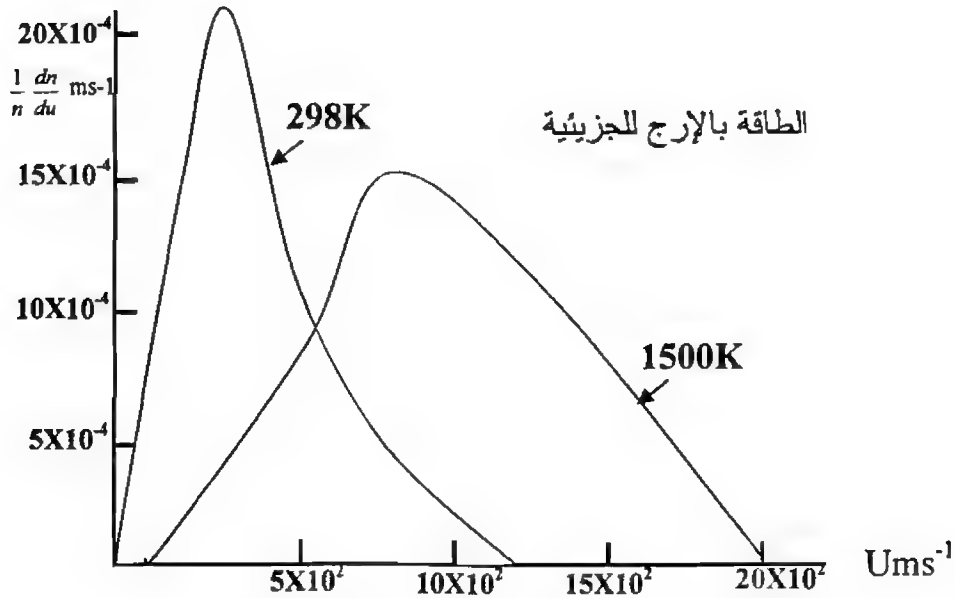
ولغرض الحصول علي عدد النقاط الواقعة ضمن هذا الحجم $(4 \pi U^2 dU)$ فانه سيستعاض في المعادلة (62) عن :

(1) المقدار $du_x du_y du_z$ بالحجم $4 \pi U^2 dU$

(2) المقدار $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ بالمقدار U^2

وبذلك يصبح توزيع ماكسويل - بولتزمان علي ثلاثة أبعاد بالشكل الاتي :-

$$\frac{dn^{\wedge} / n^{\wedge}}{dU} = 4 \pi \left(\frac{m}{2 KT} \right)^{3/2} e^{-1/2 mU^2 / KT} U^2 \quad (63)$$



الشكل (7) - توزيع سرع جزيئات النيتروجين بدرجتتي المطلقتين

والشكل (7) يبين العلاقة البيانية المناظرة للمعادلة (63) حيث رسمت قيم $\frac{dn^{\wedge}}{dU}$ مقابل قيم الانطلاقة U . والانطلاقة الاكثر احتمالاً في الشكل (7) لا تساوي صفراً وانما تمتلك قيمة تكافئ تقريباً الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة . ويلاحظ في الشكل (7) أن قيم الانطلاقة علي المحور الافقي موجبة ، وان هناك نهاية قصوي (Maximum) في الشكل تتاظر الانطلاقة الاكثر احتمالاً . والمقدار الاسي في معادلة بولتزمان المعادلة (60) وفي معادلة ماكسويل - بولتزمان المعادلة (63)

يعبر عن التناقص في عدد الجزيئات ذات السرعة العالية . ان وجود المقدار U^2 في معادلة ماكسويل - بولتزمان هو الذي يجعل الانطلاقة الاكثر احتمالاً وفق هذا التوزيع مكافئة للجذر التربيعي لمعدل السرعة وليس صفرأ كما في توزيع بولتزمان . ونحصل على معدل مربع السرعة \bar{U}^2 بضرب كسر الجزيئات n^{\wedge} / dn^{\wedge} في مربع الانطلاقة U^2 المراد الحصول على معدلها ، ثم يكامل المقدار الناتج ضمن حدود الانطلاقات المحتملة من صفر الي ما لا نهاية ، كما يلي

$$\bar{U}^2 = \int_0^{\infty} U^2 \frac{dn^{\wedge}}{n^{\wedge}} \quad (64)$$

أو أن :

$$\bar{U}^2 = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} U^2 e^{-1/2mU^2/KT} dU \quad (65)$$

وان :

$$\bar{U}^2 = 4 \pi \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} \left(\frac{2KT}{m} \right)^{5/2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \quad (66)$$

وان

$$\bar{U}^2 = \left(\frac{3KT}{m} \right) \quad (67)$$

وعليه :

$$\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\left(\frac{3KT}{m} \right)} \quad (68)$$

والنسبة لمول واحد من الجزيئات (حيث $M = Nm$) يكون $\sqrt{\bar{U}^2} = \sqrt{\left(\frac{3RT}{M} \right)}$ (69)

كما يمكن الحصول على معدل الانطلاقة U من العلاقة - $\bar{U} = \int_0^{\infty} U \frac{dn^{\wedge}}{n^{\wedge}}$ (70)

ويحل هذه المعادلة نحصل على -

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad (71)$$

وبالنسبة لمول واحد من الجزيئات -

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} \quad (72)$$

وبلاحظ في الشكل (7) ان مدي توزيع السرعة في درجات الحرارة المنخفضة

(298 درجة مطلقة مثلاً) يكون ضيقاً ويزيد هذا المدى اتساعاً مع ارتفاع درجة الحرارة ، اضافة الي ان التوزيع يزحف في درجات الحرارة العالية (1500 مطلقة مثلاً) نحو السرعة العالية .

وقد يتعامل المرء أحياناً مع الانطلاقة الاكثر احتمالاً ويرمز لها بـ α والتي تتأخر النهاية العليا في توزيع ماكسويل - بولتزمان في الشكل (7) . ولغرض ايجاد مثل هذه الانطلاقة فانه يلزم تفاضل المعادلة (63) وجعل الناتج مساوياً صفرأ لغرض الحصول علي قيمة الانطلاقة المناظرة للنهاية القصوي ، وهي تساوي :

$$\alpha = \sqrt{\frac{2 KT}{m}} = \sqrt{\frac{2 RT}{M}} \quad (73)$$

وهكذا تتوفر ثلاث أنواع من السرعة الجزيئية

(1) الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة ويرمز لها بـ $\sqrt{\bar{U}^2}$

(2) معدل الانطلاقة \bar{U}

(3) الانطلاقة الاكثر احتمالاً α

وترتبط أنواع السرعة هذه معاً بالعلاقة -

$$\sqrt{\bar{U}^2} : \bar{U} : \alpha = 1 : 0.92 : 0.82 \quad (74)$$

وتبين هذه العلاقة ان السرعة الثلاث لا تختلف عن بعضها البعض كثيراً من حيث القيمة . وبادخال قيم π و R في المعادلة (72) تصبح المعادلة كما يلي :

$$\bar{U} = 145.5 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{ms}^{-1}$$

ويمكن ايجاد قيم \bar{U} لبعض الغازات والابخرة في $T = 293 \text{ K}$ من استخدام أوزانها الجرامية ، والقيم الناتجة مدونه أدناه -

$$\text{H}_2 : \bar{U} = 1760 \text{ m/s}$$

$$\text{N}_2 : \bar{U} = 470 \text{ m/s}$$

$$\text{O}_2 : \bar{U} = 440 \text{ m/s}$$

$$\text{N}_2\text{O} : \bar{U} = 587 \text{ m/s}$$

والانطلاقات هذه في درجة الحرارة الاعتيادية (293 K) تزيد كثيراً علي السرعة البالغة 330 متراً في الثانية .

بعض القيم العددية لخواص التصادم

لحساب خواص التصادم (Collision Properties) $Z_{11}, Z_1, L, 6$

لغاز النيتروجين في 25 درجة مئوية وضغط (1) جو . يستعان بلزوجة غاز

$$\eta = 178 \times 10^{-6} \text{ poise} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ النيتروجين البالغة}$$

أي 1.78×10^{-3} كيلو جرام للمتر في الثانية الواحدة . يحسب أولاً عدد الجزيئات

(n) في المتر المكعب بدرجة 25 مئوية وضغط (1) جو بالاستعانة بعدد أفوجادرو

$$\text{من الجزيئات } 6.02 \times 10^{23} \text{ في } 22.414 \text{ لترًا أو } 0.022414$$

$$6.02 \times 10^{23}$$

$$n' = \frac{6.02 \times 10^{23}}{(0.022414)(298.16)(273.16)}$$

$$= 2.465 \times 10^{19} \text{ molecules.}$$

ثم يحسب معدل الانطلاقة الجزيئية (\bar{U}) من المعادلة

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{(8)(8.314)(298.16)}{\pi(0.02802)}} \\ = 0.475 \times 10^3 \text{ ms}^{-1}$$

$$\text{كما تبلغ كتلة الجزيئة الواحدة (} m \text{) بالكيلو جرام -} \\ m = \frac{0.02802}{6.024 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-26} \text{ Kg}$$

ثم يحسب قطر التصادم (6) بعد اعادة ترتيب المعادلة (28) :-

$$6 = \sqrt{\frac{\bar{U}m}{2\sqrt{2}\pi\eta}} = 3.74 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\text{ويستعان بعد ذلك بالمعادلات من (20) الي (23) كما يلي -} \\ L = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 n'} = 6.5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi 6^2 \bar{U} n' = 7.31 \times 10^9 \text{ collisions}^{-1}$$

$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi 6^2 \bar{U} (n\lambda)^2$$

$$= 8.99 \times 10^{34} \text{ collisions}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

الاندفاع والحزم الجزيئية

تعتمد الظواهر الغازية المختلفة أما على سلوك الجزيئات الغازية في الفضاء كما هو الحال مع ضغط الغاز ، أو على اصطدامات جزيئات الغاز بسطح كما في دراسات الامتصاص العامل الحافز غير المتجانس ، وهناك ظواهر أخرى تعتمد على مرور جزيئات الغاز من خلال ثقب صغير كما في دراسات الاندفاع والحزم الجزيئية . والحزمة الجزيئية تُولف الآن وسيلة مهمة لدراسة خواص وتفاعلات بعض الغازات . وتنتج الحزمة الجزيئية عند السماح لجزيئات غاز بالمرور من خلال ثقب صغير في الوعاء الذي يحتوي على الغاز إلى اناء مفرغ من الهواء . والجزيئات التي تخرج من الثقب الصغير تسير عادة بصورة خطوط مستقيمة .

ولحساب معدل السرعة للجزيئات في الحزمة الجزيئية التي يفترض مسيرتها باتجاه موجب على محور X . ومعدل السرعة المطلوب للجزيئات $(+)\bar{U}_x$ التي تمتلك

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\int_0^\infty U_x \frac{dn/n}{dU_x} dU_x}{\int_0^\infty \frac{dn/n}{dU_x} dU_x} \quad (75)$$

مركبات سرعة في اتجاه X الموجب المعطى بالعلاقة :-

بالاستعانة بالمعادلة (60) نحصل على

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^\infty U_x e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x}{\sqrt{\frac{m}{2\pi KT}} \int_0^\infty e^{-\frac{1}{2}mU_x^2 / KT} dU_x} \quad (76)$$

نحصل من حل هذه المعادلة على :-

$$\bar{U}_{x(+)} = \sqrt{\frac{2 KT}{\pi m}} \quad (77)$$

ولما كان معدل الانطلاق U معطى بالعلاقة (71) كما في

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{8 KT}{\pi m}}$$

يستنتج من العلاقتين الأخيرتين أن :

$$\bar{U}_{x(+)} = \frac{1}{2} \bar{U} \quad (78)$$

ونظراً لعدم اعتماد توزيع السرعة في اتجاه معين X ، Y ، Z علي التوزيع في اتجاه آخر ، لذا فإن العلاقة (78) تنطبق علي الجزيئات التي تتحرك باتجاهات عشوائية مثلما تنطبق علي الجزيئات التي تتحرك باتجاه معين . والنتيجة هذه تفيد في اشتقاق معادلة الاندفاع (Effusion) للتعبير عن مرور جزيئات غاز من خلال ثقب صغير في الوعاء الذي توجد فيه الجزيئات .

بتصور أن ثقباً له وحدة المساحة في جدار وعاء وان الوعاء يحتوي علي جزيئات غاز بدرجة حرارة معينة . وبافتراض ان وحدة الحجم في الوعاء تضم n من جزيئات الغاز ، وان ($n/2$) من الجزيئات تتحرك باتجاه X الموجب ويبلغ عدد الجزيئات الغازية التي تصل الي الثقب بقدر عدد الجزيئات الموجودة في المنطقة التي لها وحدة مساحة المقطع وطولها بقدر $\bar{U}_x (+)$ ، بحيث ان سرعة الاندفاع

(Rate Effusion) :

$$\text{سرعة الإندفاع} = \frac{n}{2} \bar{U}_x (+) = \frac{1}{4} n \bar{U} \quad (79)$$

بالاعتماد علي المعادلات (72) و (77) و (78) يكون :-

$$\text{سرعة الإندفاع} = n \sqrt{\frac{KT}{2 \pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2 \pi M}} \quad (80)$$

حيث M الوزن الجزيئي الجرامي للغاز . والمعادلة (80) تعتبر عن سرعة الاندفاع ، وهي تتفق مع قانون جراهام الذي يربط بين عدد الجزيئات الغازية في وحدة الزمن والجزر التربيعي للكتلة الجزيئية .

قياس الضغط البخاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاع

يستعمل الرمز $\sqrt{\quad}$ للتعبير عن عدد اصطدامات جزيئات غاز بوحدة المساحة

$$\sqrt{\quad} = n \sqrt{\frac{KT}{2 \pi m}} = n \sqrt{\frac{RT}{2 \pi M}} \quad (81)$$

والعلاقة هذه شبيهة بالمعادلة (80) التي تعبر عن سرعة اندفاع غاز من خلال ثقب صغير والعلاقة (81) تعتبر الأساس في طريقة كندسن (Knudsen Method) لقياس الضغط البخاري للمواد الصلبة . تبلغ كتلة (W) الجزيئات التي تصطدم في الثانية الواحدة بفتحة تبلغ مساحتها محددة السطح :

$$W = \sqrt{M/N} \quad (82)$$

حيث N عدد أفوجادرو ، M الوزن الجزيئي الجرامي . وباستخدام القانون العام للغازات بصيغة $P = nRT / N$ نحصل علي العلاقة :

$$P = W \left(\frac{2 \pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (83)$$

حيث P هو الضغط (أو الضغط البخاري) بوحدات النيوتن علي المتر المربع و W سرعة الاندفاع من خلال ثقب بوحدات الكيلو جرام في المتر المربع في الثانية الواحدة

مثال قيس الضغط البخاري للبريليوم الصلب في خلية تحتوي علي ثقب صغير قطره 0.318 سنتمتر . وكان بخار البريليوم الصلب يتسرب من خلال الثقب مسبباً نقصاً في وزن المادة الصلبة مقداره 9.54 دقيقة في 60.1 دقيقة بدرجة 1457 مطلقة . احسب الضغط البخاري للبريليوم -

الحل :-

$$P = W \sqrt{\frac{2 \pi RT}{M}}$$

$$P = \frac{(9.54 \times 10^{-6} \text{ Kg})}{(0.159 \times 10^{-2} \text{ m})(60 \times 60.15)} \sqrt{\frac{2(8.314 \text{ JKmol}^{-1})(1457 \text{ K})}{(9.013 \times 10 \text{ Kgmol}^{-1})}}$$

$$P = 0.968 \text{ N m}^{-2}$$

$$P = \frac{0.968 \text{ Nm}^{-2}}{101,325 \text{ Nmatm}^{-1}}$$

$$= 9.55 \times 10^{-6} \text{ atm.}$$

اصطدام الجزيئات بالسطح

يعبر عن عدد جزيئات الغاز التي تصطدم بوحدة السطح في وحدة الزمن بالرمز n_s وهذا المقدار يرتبط بمعدل الانطلاقة \bar{U} كما في العلاقة (79)

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{U} \quad (84)$$

بالتعويض عن n بدلالة $\frac{NP}{RT}$ حيث P ضغط جزيئات الغاز وعن \bar{U} بدلالة المقدار

$$n_s = \frac{1}{4} \frac{NP}{RT} \sqrt{\frac{8 RT}{\pi m}} \quad \text{نحصل علي} \quad (85)$$

$$n_s = \frac{NP}{(2 \pi MRT)^{1/2}} \quad \text{أو أن :-} \quad (86)$$

فإذا عوض من قيمة الثابت R وجعلت وحدة P بالملتر زئبق و n_s بدلالة عدد

$$n_s = 3.52 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad \text{الجزيئات في السنتيمتر المربع من السطح نحصل علي} \quad (87)$$

ويلاحظ قيم n_s في 20 مئوية (أو 293 K) بالنسبة لثلاثة غازات كالاتي -

$$H_2 : n = 11.0 \times 10^{23} \text{ molecule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$N_2 : n = 2.94 \times 10^{23} =$$

$$O_2 : n = 2.75 \times 10^{23}$$

يلاحظ من هذه الأرقام أن قيم n_s للغازات تكون عالية جداً ، وأن قيمة n_s المحسوبة بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي تكافئ اصطدام مولين من الهيدروجين علي السنتيمتر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة . إن مواداً كثيرة كالسيلولوز والنشا والبروتين تجذب إليها بخار الماء بسرعة هائلة . فبافتراض تعريض سطح إحدى هذه المواد في درجة 20 مئوية الي الجو الاعتيادي عندما تكون الرطوبة النسبية 10% يعتبر مثل هذا الجو جافاً نسبياً ويكون بخار الماء فيه 1.75 ملتر زئبق .

ويفاد من العلاقة (87) بأنه عند الاتزان ، فإن (8.5×10^{20}) جزيئة ماء تصطدم

بالسنتنر المربع الواحد من السطح في الثانية الواحدة في مثل هذا الجو الجاف نسبياً. ويجب ان يكون واضحاً ان (10^{15}) جزيئة ماء فقط تكفي لتغطية مثل هذا السطح تغطية كاملة خلال ثانية واحدة . كما يلاحظ أن مثل هذا المقدار من جزيئات الماء تصطدم بالسنتنر المربع من السطح المعرض للجو في كل واحد مليون من الثانية. أن هذا الرقم العالي الذي ينطوي عليه n_s هو الذي يسبب حدوث ظاهرة الامتزاز علي السطوح بسرعة هائلة في الظروف الاعتيادية .

نظرية السلوك غير المثالي ومعادلة فاندرفال

Theory of Nonideal Behaviour and Vander Waal's Equation

يفاد من النظرية الجزيئية الحركية في أستقاق القوانين الغازية التي تصف السلوك المثالي للغازات . والمعلوم من دراستنا السابقة لخواص الغازات ان الغازات الحقيقية (Real Gases) تحيد وبدرجات متفاوتة عن السلوك المثالي ، مما يستلزم ادخال بعض التعديلات علي النظرية الجزيئية الحركية وعلي القوانين الغازية المثالية لكي تكون قادرة علي وصف سلوك وخواص الغازات الحقيقية وقد أدخل الكيميائي الهولندي فاندرفال (Vander Waal) عام 1873 عاملين إخرين الي نموذج النظرية الجزيئية الحركية كي يمكن تعليل محيد الغازات الحقيقية عن السلوك المثالي وقد علل فاندرفال فشل تطبيق القانون العام $PV = nRT$ علي سلوك الغازات الحقيقية بانه نتيجة لإهمال عاملين مهمين :

(1) الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز نفسها .

(2) قوي التجاذب بين جزيئات الغاز الحقيقي .

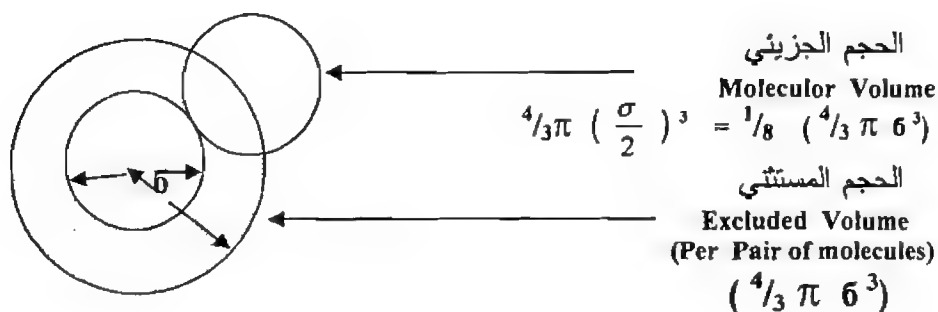
عندما يوضع n من مولات غاز في وعاء حجمه V فان الحجم الذي تتحرك فيه الجزيئات يكون مساوياً الي V فقط . عندما يصح اهمال الحجم الذي تشغله جزيئات الغاز ، وهو يسمى بالحجم المستثني (Excluded Volume) . فالحجم المستثني يعبر عن حجم جزيئات الغاز نفسها وانه لا يجوز لنا اهماله قياساً بحجم الوعاء V في جميع الضغوط ودرجات الحرارة . فالحجم المستثني غير متاح لحركة الجزيئات فيه ، حيث ان الحجم الذي تستطيع جزيئات الغاز الحركة فيه بحرية هو أقل من

المقدار V . فإذا كان الحجم المستثنى لمول واحد من الغاز هو b فإن مثل هذا الحجم n من الجزيئات يساوي nb ولا بد من طرح هذا المقدار من الحجم الكلي للرعاء V لغرض الحصول علي الحجم الحر الذي تستطيع جزيئات الغاز التحرك فيه فعلاً والذي يساوي $(V - nb)$ وتعتمد قيمة b علي طبيعة الغاز ، ويمكن تصور الحجم المستثنى b بالنسبة لجزيئتين من الشكل (8) حيث يفترض أن الجزيئة علي شكل كرة قطرها σ . فالحجم المستثنى بالنسبة لجزيئتين يساوي $\frac{4}{3} \pi \sigma^3$ وبالنسبة لجزيئة واحدة نصف هذا المقدار أي $\frac{1}{2} (\frac{4}{3} \pi \sigma^3)$. كما ويبلغ الحجم الفعلي للجزيئة الواحدة عندئذ :

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 = \frac{1}{8} (\frac{4}{3} \pi \sigma^3)$$

وعليه يكون الحجم المستثنى بالنسبة لمول واحد من الجزيئات أربع مرات بقدر الحجم الفعلي للجزيئات نفسها أي أن -

$$b = 4N \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^3 \quad (88)$$



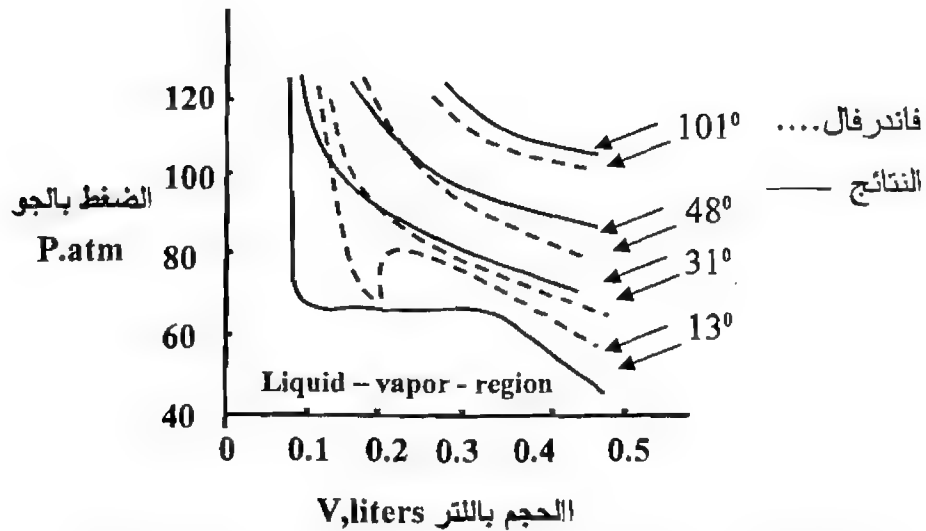
الشكل (8) الحجم المستثنى (المساحة
المخططة) بالنسبة لجزيئتين بالاستناد الي
علاقة فاندرفال

وتعمل قوة التجاذب بين اية جزيئة والجزيئات المحيطة بها علي سحب تلك الجزيئات نحوها ، وتعمل قوة التجاذب هذه جنباً الي جنب مع الضغط المفروض علي الغاز علي حفظ جزيئات الغاز معاً ضمن الحجم الذي يوضع فيه . ان تأثير الجزيئة الواحدة في الحفاظ علي جزيئات الغاز معاً من خلال قوة التجاذب بينها وبين الجزيئات

المجاورة لها يتناسب مع عدد الجزيئات . وعندما يحتوي الوعاء الذي حجمه V علي n مول من الجزيئات ، فان عدد مولات الغاز غي وحدة الحجم هو n/V . ولما كانت كل جزيئة من الجزيئات المجاورة تقوم هي الاخري بجذب الجزيئات المجاورة لها فان السحب الكلي لجزيئات الغاز من جراء قوي التجاذب يتناسب مع $(n/V)^2$. ويأتي تماسك جزيئات الغاز ضمن حجم الوعاء الذي توجد فيه الجزيئات من جراء الضغط الخارجي P المؤثر في الجزيئات بالجزيئات بالاضافة الي تأثير قوى التجاذب بين الجزيئات والتي تناسب المقدار $(n/V)^2$. فإذا جعل a عاملاً للتناسب فإن الضغط الكلي الذي يساعد علي تماسك جزيئات الغاز هو $(p + \frac{an^2}{V^2})$ وبذلك تصبح معادلة فاندرفال كما في :-

$$(p + \frac{an^2}{V^2}) (V - nb) = nRT \quad (89)$$

وتغيد هذه لمعادلة في وصف علاقات الضغط بالحجم ودرجة الحرارة (PVT) للغازات الحقيقية ويمكن إستخدام هذه المعادلة في حساب قيم مناسبة لكل من a و b بالنسبة لكل غاز من الغازات . ويمكن ابراز أهمية معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكربون في الشكل (9) والجدول (4)



الشكل (9) - مقارنة منحنيات PV المستحصلة من معادلة فاندرفال بالنسبة لغاز ثنائي أوكسيد الكربون الملاحظة عملياً وذلك بالقرب من النقطة الحرجة.

معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة

Vander Waal's Equation and the Critical Point

يبين الشكل (9) قدرة معادلة فاندرفال علي وصف السلوك الغازي وصفاً معقولاً في المناطق التي يتوازن فيها سائل (غاز مسال) مع بخاره أي حيث يبدأ حيود الغاز عن السلوك المثالي . ويلاحظ في الشكل نقطة الإلتواء الأفقية c (Horizontal Point of Inflection) حيث تظهر مثل هذه النقطة في درجة حرارية ثابتة وعند قيم معينة للثابتين a و b . والواقع أن نقطة الإلتواء الأفقية هي التي تدعي بالنقطة أو الدرجة الحرجة (Critical Point) ويمكن بواسطتها إيجاد قيمة كل من a و b كما يلي :

يمكن كتابة معادلة فاندرفال (63) بالنسبة لمول واحد من الغاز كما يلي :-

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

ولغرض دراسة نقطة الإلتواء الأفقية فينبغي كتابة المشتقتين الأولى والثانية للمعادلة (90) بالنسبة للحجم علي النحو التالي :-

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{-RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \quad (91)$$

وكذلك:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{V^4} \quad (92)$$

وتكون قيمة كل من المشتقتين في المعادلتين (91) و (92) صفراً عند نقطة الإلتواء الأفقية (النقطة الحرجة c) ، فإذا رمز للضغط في هذه النقطة بـ P_C وللحجم V_C ولدرجة الحرارة الحرجة T_C فإن :-

$$P_C = \frac{RT_C}{(V_C-b)} - \frac{a}{V_C^2} \quad (93)$$

$$V_C = \frac{-RT_C}{(V_C-b)^2} + \frac{2a}{V_C^3} \quad (94)$$

$$T_C = \frac{2RT_C}{(V_C-b)^3} - \frac{6a}{V_C^4} \quad (95)$$

ويمكن حل المعادلات الثلاث الأخيرة للحصول على قيم a, b, R بدلالة T_C, V_C, P_C كما يلي :-

$$b = \frac{1}{3} V_C \quad (96)$$

$$a = 3P_C V_C^2 \quad (97)$$

$$R = \frac{8P_C V_C}{3T_C} \quad (98)$$

معادلة فاندرفال وقانون الحالات المناظرة

Vander Waals Equation and the Law of the Corresponding States

علم مما سبق أنه يمكن وصف سلوك أي غاز بدلالة متغيرات تشتمل على علاقات T, V, P بالظروف الحرجة ولتحقيق ذلك استعملت المتغيرات المختزلة T_R, V_R, P_R (Reduced Variables) بدلالة الثوابت الحرجة T_C, V_C, P_C كما يلي :

$$P_R = P/P_C, V_R = V/V_C, T_R = T/T_C \quad (99)$$

فاذا عرفت الثوابت الحرجة فانه يكون بالمكان عندئذ دراسة سلوك الغاز بدلالة المتغيرات المختزلة بنفس الاسلوب المتبع مع المتغيرات الاعتيادية . ويمكن دراسة أهمية هذه المتغيرات المختزلة من رسم علاقة عامل الانضغاطية (z) ($z = PV/RT$) حيث $Z = PV/RT$ كدالة للضغط المختزل P_R . ويمكن رسم مثل هذه العلاقة في عدد من درجات الحرارة المختزلة T_R وعند اجراء مثل هذه الرسوم بالنسبة لعدد من الغازات كما في الشكل (10) فان النتيجة المستحصلة بتبين أن جميع الغازات تسلك نفس السلوك بدلالة تلك المتغيرات . وتعني مثل هذه النتيجة أيضاً أن جميع الغازات تحيد عن السلوك المثالي بطريقة تعتمد فقط على الضغط المختزل P_R ودرجة الحرارة المختزلة T_R ، ويطلق على هذا بقانون الحالات المناظرة (Law of the Corresponding States) . وتعني هذه التسمية أن الغازات التي لها نفس المتغيرات المختزلة تحيد عن السلوك المثالي بنفس المقدار ، ويقال للغازات عندئذ بانها في حالات مناظرة (Corresponding States) وتتسجم معادلة فاندرفال مع قانون الحالات المناظرة . وقد ذكر أن ثوابت

فاندرفال a, b وكذلك ثابت الغاز R قابلة التعبير بدلالة الثوابت الحرجة T_C, V_C كما في المعادلات (96) الي (98) ويمكن ادخال قيم الثوابت a, b, R من هذه المعادلات في معادلة فاندرفال (95) بالنسبة لمول واحد ($n=1$) ومن ثم الاستعاضة عن الثوابت الحرجة بدلالة المتغيرات المختزلة من العلاقة (99) فينتج بعد الاختصارات المناسبة أن :-

$$(P_R + \frac{3}{V_R^2}) (V_R - \frac{1}{3}) = \frac{3}{8} T_R \quad (100)$$

وتدل هذه المعادلة علي انطباق قانون الحالات المناظرة علي سلوك الغازات الموصوفة بواسطة معادلة فاندرفال كما وانها تبين ان الغازات تسلك سلوكاً متشابهاً بدلالة المتغيرات المختزلة .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) لدينا حجم مقدارة 23.01 دسم³ من غاز مثالي عند 25° م وضغط 0.931 جو. أوجد :

- 1 - عدد المولات
- 2- الحجم الذي يشغله الغاز عند درجة حرارة وضغط قياسي

الحل

أولاً :

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3)}{(0.082 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}) (298 \text{ K})} = 0.876 \text{ mol}$$

ثانياً :

الحالة النهائية	الحالة الابتدائية
$P_2 = 1 \text{ atm}$	$P_1 = 0.931 \text{ atm}$
$V_2 = ?$	$V_1 = 23.01 \text{ dm}^3$
$T_2 = 273 \text{ K}$	$T_1 = 298 \text{ K}$

$$\therefore \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\therefore V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{(0.931 \text{ atm}) (23.01 \text{ dm}^3) (273 \text{ K})}{(1 \text{ atm}) (298 \text{ K})} = 19.6 \text{ dm}^3$$

مثال (2) سخنت عينة من عنصر السيزيوم الي درجة حرارة 773 K في فرن يوجد في أحد جوانبه ثقب صغير ينبعث منه سيل من الذرات . أوجد \bar{C} للذرات

الحل

$$\bar{C} = \left(\frac{8KT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left[\frac{8(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) (773 \text{ K})}{3.14(1329 \times 1.66 \times 10^{-27} \text{ Kg})} \right]^{1/2} = 351.0 \text{ ms}^{-1}$$

حيث أن $\text{J} = \text{Kg m}^2 \text{s}^{-2}$

مثال (3) احسب المقادير الآتية بالنسبة لغاز الاكسجين عند ضغط جوي واحد وعند درجة 25 ° م .

- أ - عدد الاصطدامات التي تحدث في الثانية الواحدة للجزيئة الواحدة (Z_1)
 ب - عدد الاصطدامات التي تحدث في المتر المكعب الواحد في الثانية الواحدة (Z_{11})
 ج - عدد مولات الغاز المتصادمة في المتر اللتر لوحد في الثانية الواحدة .
 علي فرض أن قطر جزيئة الاوكسجين هو 3.61 أنجستروم أو 3.61×10^{-10} متراً

الحل

عدد جزيئات الاوكسجين (\bar{n}) الموجودة في المتر المكعب يساوي :

$$\bar{n} = \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT}$$

$$\bar{n} = \frac{(1 \text{ atm}) (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^3 \text{ liter m}^{-3})}{(0.082 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}$$

$$\bar{n} = 2.46 \times 10^{25} \text{ molecules m}^{-3}$$

معدل الانطلاقة \bar{u} يساوي :

$$\bar{u} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left[\frac{(8 \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})}{\pi (32 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2}$$

$$= 444 \text{ m s}^{-1}$$

$$Z_1 = \sqrt{2} \pi \sigma^2 \bar{u} \bar{n}$$

$$= (1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (444 \text{ ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25} \text{ mol m}^{-3})$$

$$= 6.32 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

$$Z_{11} = \left(\frac{1}{2} \sqrt{2} \right) (\pi \sigma^2) \bar{u} \bar{n}^2$$

$$= (0.707)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (444 \text{ ms}^{-1})(2.46 \times 10^{25} \text{ mol m}^{-3})^2$$

$$= 7.77 \times 10^{34} \text{ Collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

عدد المولات المتصادمة في اللتر الواحد هو :

$$\begin{aligned}
 & \frac{(Z_{11}) (10^{-3} \text{ m liter}^{-1})}{N} \\
 &= \frac{(7.77 \times 10^{34} \text{ Collisions m}^{-3} \text{ s}^{-1}) (10^{-3} \text{ m liter}^{-1})}{(6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \\
 &= 1.29 \times 10^8 \text{ mol liter s}^{-1}
 \end{aligned}$$

مثال (4)

احسب معدل المسار الحر لغاز الاوكسجين عند درجة 25 ° مئوية عند ضغط واحد جو و 10⁻³ تور

الحل

عدد الجزيئات في المتر المكعب عند الضغط الجوي

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= \frac{N}{V} = \frac{PN}{RT} \\
 &= \frac{(1 \text{ atm}) (6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (10^3 \text{ liter m}^{-3})}{(0.082 \text{ liter atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) (298 \text{ K})} \\
 &= 2.46 \times 10^{25} \text{ molecules m}^{-3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi 6^2 \bar{n}} \\
 &= \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} \\
 &= 7.02 \times 10^{-8} \text{ m}
 \end{aligned}$$

عدد جزيئات الاوكسجين عند ضغط 10⁻³ تور كما يلي :

$$\begin{aligned}
 \bar{n} &= (2.46 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}) (10^{-3} / 760) \\
 &= 3.24 \times 10^{19} \text{ molecules m}^{-3}
 \end{aligned}$$

$$L = \frac{1}{(1.414)(3.14)(3.61 \times 10^{-10} \text{ m})^2 (3.24 \times 10^{19} \text{ m}^{-3})}$$

$$= 0.053 \text{ m} = 5.3 \text{ cm}.$$

مثال (5)

احسب بالنسبة لغاز الهيدروجين في درجة الصفر المئوي ما يلي :

أ- الانطلاقة الأكثر احتمالاً α ب- معدل الانطلاقة \bar{U}

ج - الجذر التربيعي لمعدل مربع السرعة $\sqrt{\bar{U}^2}$

الحل

$$\alpha = (2RT/M)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(2)(8.314 \text{ JK}^{-1})(273\text{K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right] = 1.5 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\bar{U} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(8)(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273\text{K})}{(3.1416)(2.016 \times 10 \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2}$$

$$= 1.69 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

$$\sqrt{\bar{U}} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

$$= \left[\frac{(3)(8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273\text{K})}{(2.016 \times 10^{-3} \text{ Kg mol}^{-1})} \right]^{1/2} = 1.84 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$$

مثال (6)

احسب عدد التصادمات لكل ثانية بين جزيئات غاز النيتروجين عند ضغط قدره واحد جو ودرجة حرارة 298 K علماً بأن مساحة السطح الذي يحتويه تبلغ 500 سم²

الحل

$$PV = nRT \quad N \text{ وعلى محور واحد فقط تساوي}$$

$$n = \frac{N}{\text{عدد أفوجادرو}}$$

$$\therefore N = \frac{1.13 \times 10^5 \times 10^{-6} \times 6.0225 \times 10^{23}}{8.314 \times 298}$$
$$= 2.4614 \times 10^{25} \text{ m}^3 \quad \text{لكل جزيئة}$$

انن عدد التصادمات لكل متر مربع لكل ثانية يساوي

$$Z = \frac{1}{2} N \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$= \frac{1}{2} \times 2.4614 \times 10^{25} \times \frac{2 \times 8.314 \times 298}{3.14 \times 28 / 1000} = 2.9217 \times 10^{27}$$

مثال (7) أعط قيمة النسبة لكل من C_1 / C_2 (السرعة الجزيئية) و Z_1 / Z_2

(ترددات التصادم) وذلك عند التغير في الشروط لغاز مثالي

أ- تتضاعف درجة الحرارة بثبوت الضغط

ب- يتضاعف الضغط بثبوت درجة الحرارة

الحل

لما كانت سرعة الغاز تتناسب طردياً مع الجذر التربيعي لدرجة الحرارة $(T)^{1/2}$ لذا فان :

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{(2)^{1/2}} = 0.71 \quad \text{أ -}$$

$$C_1 / C_2 = \frac{1}{1} = 1 \quad \text{ب -}$$

وحيث أن Z يتناسب طردياً مع $P / (T)^{1/2}$ لذا فإن

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{(2)^{1/2}}{1} = 1.41 \quad \text{أ -}$$

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{1}{2} \quad \text{ب -}$$

"الاسئلة"

- 1- أشرح نموذج النظرية الحركية للغازات ؟
- 2- أستنتج رياضياً قيمة الضغط الكلي للغاز في إناء مكعب الشكل طول ضلعه l ويحتوي على n من جزيئات غاز كتلته m وسرعة جزيئات الغاز U ؟
- 3- وضح أن معدل الطاقة الحركية الانتقالية (\bar{E}) لعدد أفوجادرو من الجزيئات الغازية يساوي $RT (3/2)$ ؟
- 4- تكلم عن معدل المسار الحر ، وقطر التصادم وعدد التصادم ، موضحاً أنواع التصادمات ؟
- 5- إشرح بالتفصيل مع استخدام الرسم النظرية الحركية للزوج الغازات ؟
- 6- تكلم عن التوصيل الحراري خلال الغازات ؟
- 7- بين ماذا يحدث عندما ينتشر غازان أحدهما في الآخر ؟ بالاستعانة بالرسم والمعادلات ؟
- 8- وضح أنواع الحركات التي تتميز بها جزيئات غاز ما في درجة حرارة معينة
- 9- تكلم عن مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية ؟
- 10 - مستعيناً بالمعادلات إشرح توزيع السرعة الجزيئية موضحاً معادلة ماكسويل - بولتزمان
- 11- أكتب مذكرات عن ما يأتي :
 - أ - القيم العددية لخواص التصادم .
 - ب - الاندفاق والحزم الجزيئية .
 - ج - قياس الضغط التجاري للمواد الصلبة بطريقة الاندفاق .
 - د - إصطدام الجزيئات بالسطح
 - هـ - معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة.

الباب الثاني الديناميكا الحرارية

الباب الثاني

" الديناميكا الحرارية "

Thermodynamic

توجد أنواع كثيرة من الطاقة مثل الطاقة الحرارية ، الطاقة الكهربائية ، الطاقة الميكانيكية ، الطاقة الكيميائية ، الطاقة المغناطيسية ، الطاقة الحركية والطاقة السطحية وغير ذلك وتحت ظروف معينة يمكن لهذه الأنواع من الطاقة أن تتحول إلي بعضها وتهتم الديناميكا الحرارية بالبحث عن العلاقة بين هذه الأنواع المختلفة من الطاقة كما تهتم بانتقال الحرارة وكذا الشغل المصاحب لبعض العمليات الكيميائية والفيزيائية .

تعريفات أساسية :

النظام : هو الجزء المراد دراسته من ناحية الديناميكا الحرارية وهو أي تجمع من المواد مفصول عن بقية المواد بواسطة حد فاصل والمواد التي توجد خارج هذا الحد الفاصل هي الوسط المحيط . ويمكن تقسيم الانظمة إلي ما يلي :

- 1- النظام المفتوح : وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .
- 2- النظام المعزول : وهو الذي لا يسمح بتبادل الطاقة والمواد مع الوسط المحيط .
- 3- النظام المغلق : وهو الذي يسمح بتبادل الطاقة فقط مع الوسط المحيط .

حالة النظام : يمكن تحديد حالة أي نظام بأربع متغيرات وهي الضغط ، الحجم ، درجة الحرارة والتركيب .

خواص النظام :

- 1- الخواص الشاملة : وهي التي تعتمد علي كمية المادة الموجودة ومثل ذلك : الحجم - مساحة السطح - الطاقة الذاتية - الكتلة .
- 2- الخواص المقيدة : وهي لا تعتمد علي كمية المادة الموجودة ومثل ذلك : درجة الحرارة - الضغط - الكثافة - اللزوجة - الشد السطحي .

القانون الأول للديناميكا الحرارية :

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية علي أن ((الطاقة الكلية لنظام معزول تظل ثابتة ويمكن تحول الطاقة من صورة إلي أخرى)) والصيغة الرياضية هي :

$$\Delta E = q - w$$

حيث q = كمية الحرارة لبتي اكتسبها النظام .

w = الشغل المبذول بالنظام .

ΔE = التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

ويمكن أن تكون علي الصورة التالية

$$dE = dq - dw$$

$$dq = dE + dw \quad \text{أو}$$

وتعتمد الطاقة الداخلية علي حالة النظام فقط وبالتالي فإن التغير في الطاقة الداخلية ΔE الذي يحدث عند تحول المادة من حالة الي حالة أخرى لا يعتمد علي المسار الذي يتم به التحول أي أن ΔE لتحول معين تكون ثابتة وتعتمد علي الحالة الابتدائية والنهائية فقط ولا تعتمد علي المسار .

الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة :

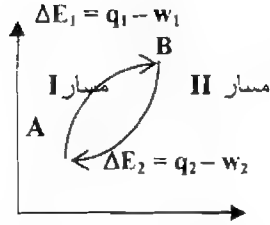
نحن نعلم من القانون الأول أن الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام يساوي الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام أي أن الزيادة في الطاقة الداخلية للنظام تساوي الفرق بين الحرارة الممتصة والشغل الكلي المبذول بالنظام :

$$\Delta E = q - w \quad \text{أي أن}$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام تغير من الحالة A إلي الحالة B بحيث أن مستوي الطاقة في B أعلي من A كما بالرسم فإذا كانت q_1 هي كمية الحرارة المعطاه للنظام وكانت w_1 هي الشغل المبذول بالنظام فإن التغير في الطاقة الداخلية يكون :

$$\Delta E_1 = E_B - E_A$$

$$= q_1 - w_1$$



وإذا عاد النظام إلى الحالة A مرة أخرى عبر المسار II

$$\Delta E_2 = E_A - E_B = q_2 - w_2$$

نجد أن :

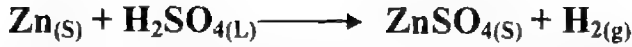
$$\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$$

$$A \rightarrow A$$

ومن هنا نستنتج أن الطاقة الداخلية دالة حالة تعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ولا تعتمد على المسار .

مثال :

احسب ΔE للتفاعل :



إذا كانت الحرارة المنطلقة هي 34200 سعر / جم من الخارصين عند درجة حرارة

17 م° .

الحل :

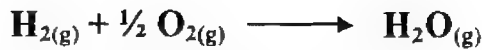
$$q_p = \Delta E + \Delta nRT$$

$$\Delta E = q_p - \Delta nRT$$

$$= -34200 - (1 \times 2 \times 290) = -34780 \text{ سعر}$$

مثال :

احسب q_p للتفاعل :



إذا كانت الحرارة المتصاعدة لهذا التفاعل تحت حجم ثابت هي 575.7 سعر عند

درجة حرارة صفر .

الحل :

$$q_v = \Delta E$$

$$q_p = \Delta E + \Delta nRT$$

$$q_p = q_v + \Delta nRT$$

$$\Delta E = 1 - (1 + \frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}$$

$$q_p = -57507 + (-\frac{1}{2} \times 2 \times 273) = -57780 \text{ سعر}$$

شغل الضغط - حجم :

إذا فرضنا أن لدينا وعاء أسطواناني الشكل مساحة مقطعه A وثبت عليه غشاء عديم الاحتكاك فإذا كان الضغط الواقع على الغشاء هو P وبما أن الضغط هو قوة على وحدة مساحات وبذا يكون :

$$f = P.A$$

فإذا حدث وتمدد الغاز الموجود بالوعاء خلال مسافة قدرها dL فإن الشغل المبذول بالغاز على الوسط المحيط يكون :

$$dw = f \cdot dL$$

$$= PAdL$$

$$dv = AdL \quad \text{وحيث أن}$$

$$dw = Pdv$$

وبالتكامل نجد أن

$$W = \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

$$\Delta E = q - w \quad \text{وبما أن}$$

$$\Delta E = q - \int_{v_1}^{v_2} pdv$$

المحتوي الحراري (الإنتالبي) :

من المعلوم أن معظم العمليات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت والمحتوي الحراري

يمكن الحصول على رياضياً من المعادلة :

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

$$= \Delta E + P\Delta V + V\Delta P$$

$$P = 0 \quad \text{وبما أن الضغط ثابت}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

$$\Delta H = q_p \quad \text{أو}$$

أي أن التغير في الانتالبي للنظام يساوي الحرارة المعطاة للنظام تحت ضغط ثابت .

السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت :

السعة الحرارية لأي نظام تعرف بأنها كمية الحرارة المطلوبة لرفع درجة حرارة النظام درجة واحدة مئوية .

$$q = \Delta E + P\Delta V \quad \text{ومن القانون الأول فإن}$$

$$\Delta V = 0 \quad \text{وعند حجم ثابت حيث}$$

$$q_v = \Delta E \quad \text{فإن}$$

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad \text{السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :}$$

أي أن قيمة السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند حجم ثابت .

إما إذا اعتبرنا الضغط ثابت فإن

$$C_p = \left(\frac{dq_p}{dT} \right) = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dv}{dT} \right)_P$$

$$H = E + PV \quad \text{وبالنظر الي العلاقة}$$

وعند إجراء التفاصيل لهذه المعادلة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \quad \text{وبالتالي فإن}$$

أي أن قيمة السعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي معدل التغير في الانثالبي مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت .

مما سبق نستنتج أن :

$$C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

الفرق بين السعتين الحراريتين :

$$C_p - C_v = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

$$H = E + PV \quad \text{وبالنسبة للمعادلة}$$

عند إجراء تفاضل لها مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت فإن :

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

$$\text{وبالتعويض عن قيمة } \left(\frac{dH}{dT} \right)_P \text{ في معادلة الفرق بين السعتين نجد أن}$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند

$$C_p - C_v = \left(\frac{dE}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \quad \text{حجم ثابت :}$$

قيمة E هي دالة لكل من الحرارة والحجم أي أن :

$$dE = \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT + \left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV$$

وبقسمة طرفي المعادلة السابقة علي dT عند ضغط ثابت نجد أن :

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_P = \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V$$

وبالتعويض عن قيمة $\left(\frac{dE}{dT} \right)_P$ في معادلة الفرق بين السعتين

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V + \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \\ &= \left(\frac{dE}{dV} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P \end{aligned}$$

بإخراج عامل مشترك

$$C_p - C_v = \left(\left(\frac{dE}{dV} \right)_T + P \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

والمقدار $\left(\frac{dV}{dT} \right)_P$ في المعادلة السابقة الشغل المبذول لكل درجة حرارة عند

ثبوت الضغط كما يمثل المقدار $\left(\frac{dE}{dV} \right)_T$ الضغط الداخلي
 زفي الغازات المثالية نجد أن $\left(\frac{dE}{dV} \right)_P$ تساوي الصفر
 وبالتالي تصبح المعادلة كما يلي :

$$C_p - C_v = P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

ومن المعلوم أن $PV = RT$

$$P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = R$$

$$C_p - C_v = R$$

وهذا هو الفرق بين السعة الحرارية تحت ضغط ثابت والسعة الحرارية تحت حجم ثابت وإذا اعتبرنا أن $H = f(T, P)$
 وب نفس الطريقة السابقة يمكن الحصول علي المعادلة التالية

$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{dV}{dT} \right)_T \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_V$$

الطاقة الداخلية للغازات المثالية :

لفهم ذلك نتعرف علي تجربة (جول) حيث كون جهاز من انتفاخان نحاسيان أحدهما مملوء بالهواء تحت ضغط والآخر مفرغ في إناء به ماء ومقلب لتقليب الماء وترموتر لقياس درجة الحرارة عند الوصول الي حالة من الاتزان الحراري نفتح

الصنوبر الموجود بين الانتفاخين ونسجل درجة الحرارة ولقد لاحظ جول أنه لم يحدث أي تغير في درجة الحرارة حيث أن الغاز تمدد ضد الفراغ أي أنه لم يبذل أي شغل وبالتالي تكون قيمة w تساوي الصفر وأيضاً لم يحدث تغير في درجة الحرارة وبالتالي تكون قيمة q تساوي الصفر وبتطبيق القانون الأول $\Delta E = q - w$ نجد أن قيمة $\Delta E = 0$ أي أنه لا يوجد أي تغير في الطاقة الداخلية للغاز المثالي نتيجة للتمدد الحر .

وبما أن الطاقة الداخلية هي دالة في الحجم ودرجة الحرارة فإن :

$$E = f(V, T)$$

$$dE = \left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT = 0$$

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV + \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT = 0 \quad \text{أي أن}$$

ومنها نجد

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T dV = - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V dT$$

$$\therefore \left(\frac{dE}{dV} \right)_T = - \left(\frac{dE}{dT} \right)_V \left(\frac{dT}{dV} \right)_E$$

$$\left(\frac{dE}{dV} \right)_T = 0$$

أي أن الطاقة الداخلية لا تعتمد علي الحجم عند ثبوت درجة الحرارة وهذا يدل علي أن طاقة الغاز دالة لدرجة الحرارة فقط .

العمليات الأيزوثيرمالية :

في مثل هذه العمليات تكون درجة الحرارة ثابتة خلال العملية كلها وذلك يؤدي إلي

ثبات الطاقة الداخلية أي أن قيمة $\Delta E = 0$
ومن القانون الأول فإن :

$$\Delta E = q - w$$

$$\therefore \Delta E = 0$$

$$\therefore q = w = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

للحصول علي أقصى شغل في العمليات الايزوميثرمالية نجد أن السعة للغاز المثالي
أي أن

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{\max} = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

ومن هذه المعادلة يمكن الحصول علي أقصى شغل في العمليات الايزوميثرمالية لعند
من المولات من حجم V_1 إلي حجم V_2 عند ثبوت درجة الحرارة .
وبما أن درجة الحرارة مقدار ثابت (من قانون بويل)

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$W_{\max} = 2.303 nRT \log \frac{P_2}{P_1}$$

العمليات الأديباتيكية :

وفي هذه العمليات لا يوجد أي تبادل حراري بين النظام والوسط المحيط أي أن قيمة q تساوي الصفر .

وعند وجود واحد مول من غاز مثالي فإن $q = 0$ ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dE = -w$$

$$= PdV$$

$$dE = C_v dT \quad \text{وحيث أن}$$

$$C_v dT = -PdV$$

وللغاز المثالي نجد أن :

$$P = \frac{RT}{V} \quad (PV = RT)$$

وبالتعويض عن قيمة P نحصل على :

$$C_v dT = -RT \frac{dV}{V}$$

وعند تغير الحجم من V_1 الي V_2 نتيجة لتغير درجة الحرارة من T_1 الي T_2 فإننا نحصل على :

$$C_v \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -R \int_{V_2}^{V_1} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = - \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{أو}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_v} \quad \text{أي أن :}$$

وبما أن العلاقة بين السعتين الحراريتين للغاز المثالي هي :

$$C_p - C_v = R$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{C_v}{C_p - C_v}}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad \text{وحيث}$$

بأخذ مقلوب اللوغاريتم للطرفين فإن

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1}$$

$$T_2 V_2^{\gamma - 1} = T_1 V_1^{\gamma - 1}$$

وبالنسبة لمول واحد من غاز مثالي فإن

$$T = \frac{PV}{R} \quad (PV = RT).$$

$$\frac{P_2 V_2}{R} (V_2)^{\gamma - 1} = \frac{P_1 V_1}{R} (V_1)^{\gamma - 1}$$

$$P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}$$

وبالتعويض عن قيمة V وهي تساوي RT/P

$$P_2 \left(\frac{PT_2}{P_2} \right)^{\gamma} = P_1 \left(\frac{RT_1}{P_1} \right)^{\gamma}$$

$$T_2 P_2^\gamma = T_1 P_1^\gamma$$

شغل التمدد في العملية الإديباتيكية الانعكاسية :

$$w = PdV = - C_v dT$$

$$w = \int_{V_1}^{V_2} PdV = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

وبتكامل المعادلة السابقة نحصل على :

$$w = - C_v (T_2 - T_1) \dots\dots\dots (C_v \text{ بفرض ثبوت})$$

$$w = C_v (T_1 - T_2)$$

$$w = C_v T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$$

$$\therefore \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\therefore w = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]$$

كما يمكن الحصول علي أقصى شغل مبذول في التمدد الانعكاسي الأديباتيكي للغاز المثالي من المعادلة التالية :

$$(PV)^\gamma = \text{ثابت}$$

وبإجراء التفاضل للمعادلة السابقة

$$\gamma PV^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP = 0$$

$$\therefore \gamma PdV + VdP = 0$$

$$VdP = -\gamma PdV$$

وبإجراء تفاضل للمعادلة $PV = RT$ نحصل على

$$PdV + VdP = RdT$$

$$VdP = RdT - PdV$$

وبالتعويض عن قيمة VdP نحصل على :

$$-\gamma PdV = RdT - PdV$$

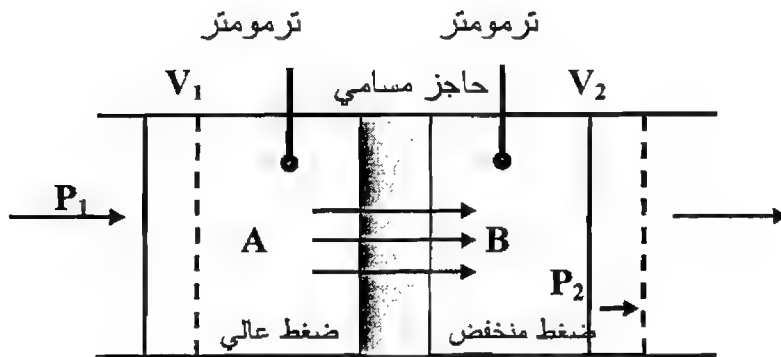
$$PdV (1 - \gamma) = RdT$$

$$PdV = \frac{RdT}{1 - \gamma}$$

$$w_{\max} = \int_{V_2}^{V_1} PdV = \int_{T_1}^{T_2} \frac{RdT}{1 - \gamma}$$

$$w_{\max} = \frac{R (T_1 - T_2)}{1 - \gamma}$$

تأثير جول وطومسون :



هذه العملية اديباتيكية والنظام معزول حرارياً بمعنى أن $q = 0$ والهدف هو تعيين التغير في درجة الحرارة حيث يسمح للغاز الموجود في منطقة الضغط العالي A بالمرور خلال الحاجز المسامي إلى المنطقة B ذات الضغط المنخفض وعند ذلك

تقاس درجة الحرارة مباشرة وإذا فرضنا أن الغاز قبل التمدد له T_1 , V_1 , P_1 فإذا كان الشغل المبذول على الغاز قبل التمدد $P_1 V_1$ فإن الشغل المبذول بالغاز $P_2 V_2$ وبذا يكون الشغل الكلي :

$$w = P_2 V_2 - P_1 V_1$$

وبما أن العملية أديباتيكية فإن $q = 0$ ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = q - w$$

$$\therefore E_2 - E_1 = -w = -(P_2 V_2 - P_1 V_1)$$

$$\therefore E_2 + P_2 V_2 = E_1 + P_1 V_1$$

$$H_2 = H_1 \quad \Delta H = 0$$

أي أن المحتوى الحراري للنظام يبقى ثابتاً أثناء تمدده خلال الحاجز المساحي :

القانون الثاني للديناميكا الحرارية :

من القانون الأول للديناميكا الحرارية علمنا أنه إذا كان هناك جسمان أحدهما ساخن والآخر أقل منه في درجة الحرارة فإذا فقد أحد الأجسام كمية من الحرارة فلا بد من أن يكتسب الجسم نفس هذه الكمية ولم يحدد القانون الأول أي الجسمين يفقد الحرارة وأيهما يكتسبها .

أما القانون الثاني فإنه يلخص العلاقات بين اكتساب وفقدان الحرارة وبين الشغل الذي يبذل خلال التحويلات المختلفة كما يمكننا من تحديد أي العمليات يمكن حدوثه .

• وهناك بعض العمليات التي تحدث في الطبيعة تلقائياً ومنها :

- 1- إنسياب الماء من أعلى الجبل إلى أسفل الوادي .
- 2- مرور التيار الكهربائي من الجهد العالي إلى الجهد المنخفض .
- 3- إنتقال الحرارة من الجسم الساخن إلى الجسم البارد .
- 4- تمدد الغازات من الضغط العالي إلى الضغط المنخفض .

5- تكون رواسب من كلوريد الفضة عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة .

وهذه العمليات السابقة تسمى بالعمليات التلقائية . أي لها قوة دفع تلقائية .
* ويمكن إجراء عكس هذه العمليات ولكن يلزم عمل شغل أو جهد خارجي وفي هذه الحالة تسمى عمليات غير تلقائية وكل العمليات التي تحدث في الطبيعة تميل إلى أن تكون تلقائية وفي اتجاه واحد يوصل إلى الاتزان .

أما العمليات الانعكاسية فهي التي يستمد النظام فيها أثناء تغيره في حالة من الاتزان ويكون فيها التغير بطيئاً جداً ولقد وجد أن

العمليات الغير عكسية $w >$ العمليات العكسية w

العمليات الغير عكسية $q >$ العمليات العكسية q

أي أن النظام في التغيرات الانعكاسية يمتص أقصى كمية حرارة ممكنة من الوسط المحيط ويبذل كذلك أقصى شغل ممكن على الوسط المحيط

ويمكن التعبير عن القانون الثاني للديناميكا الحرارية كما يلي :

" من المستحيل استخدام عملية دورانية لنقل حرارة من جسم بارد إلى جسم أسخن منه بدون تغيير كمية من الشغل إلى حرارة في نفس الوقت " .

وهناك تعبير آخر هو :

" من المستحيل تصميم آلة تستطيع نقل حرارة بعملية دائرية من مستودع عند درجة

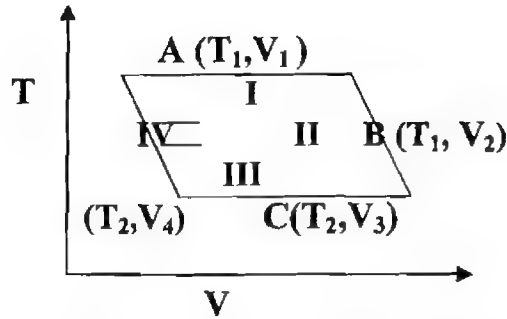
حرارة منخفضة إلى آخر عند درجة حرارة مرتفعة بدون أن يبذل شغل على الآلة " .

ويمكن تمثيل القانون الثاني لديناميكا الحرارية بدورة كارنوت :

دورة كارنوت :

تتكون دورة كارنوت من مجموعة من العمليات تبدأ بكمية معينة من غاز مثالي عدد مولاته n وعند T_1 وحجم V_1 ، وتنتهي هذه العمليات بإعادة نفس الكمية من الغاز إلى نفس الظروف الأولية .

وتتضمن دورة كارنوت عمليات متتابعة من العمليات ثابتة الحرارة (إيزوثيرمالية)
وعمليات أديباتيكية كما بالشكل التالي :



حيث AB تمثل عملية تمدد انعكاسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_1
(الخطوة I) أي أن : $E = 0$

$$q_1 = w_1 = nRT_1 \ln (V_2 / V_1)$$

و BC تمثل عملية تمدد انعكاسي إديباتيكي إلى درجة حرارة أقل من T_2
(الخطوة II) أي أن : $q_2 = 0$

$$E_2 = -w_2 = C_2 (T_2 - T_1)$$

و CD تمثل عملية انكماش عكسي تحت ثبوت درجة الحرارة عند T_2
(الخطوة III) أي أن : $E_3 = 0$

$$q_3 = w_3 = nRT_2 \ln (V_4 / V_3)$$

و DA تمثل عملية انكماش انعكاسي إديباتيكي إلى درجة الحرارة الأولية T_1
(الخطوة IV) أي أن : $q_4 = 0$

$$E_4 = -w_4 = C_2 (T_1 - T_2)$$

ومن الواضح أن :

$$w_2 + w_4 = C_v (T_2 - T_1) + C_v (T_1 - T_2) = 0$$

وفي التمدد الأديباتيكي نجد أن :

$$T_1 / T_2 = (V_f / V_i) R / C_v$$

$$= (V_3 / V_2) R / C_v$$

$$= (V_4 / V_1) R / C_v$$

$$(T_1 / T_2) C_v / R = V_3 / V_2 = V_4 / V_1$$

$$(V_4 / V_3) = (V_1 / V_2)$$

وفي الخطوة الثالثة نجد أن :

$$w_4 = nRT_2 \ln (V_4 / V_3)$$

وبالتعويض نحصل على :

$$w_3 = nRT_2 \ln (V_1 / V_2)$$

$$= - nRT_2 \ln (V_2 / V_1)$$

ويكون الشغل للدورة كلها :

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$w_2 + w_4 = 0 \quad \text{وبما أن}$$

$$\therefore w = w_1 + w_3$$

$$= nRT_1 \ln (V_2 / V_1) - nRT_2 \ln (V_2 / V_1)$$

$$= nR(T_1 - T_2) \ln (V_2 / V_1)$$

كما يمكن إيجاد التغير الكلي في الطاقة في العملية الدائرية كاملة كما يلي :

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4$$

$$\Delta E = (q_2 - w_1) - w_2 - (q_1 + w_3) - w_4$$

$$= q_2 - q_1 (w_1 + w_2 + w_3 + w_4)$$

$$\Delta E = q_2 - q_1 - w_m$$

حيث w_m هو الشغل الكلي التام في العملية الدائرية وبما أن مجموع الطاقات الداخلية في عملية دائرية يساوي صفر .

وبذلك يكون الشغل الكلي يساوي :

$$w_m = q_2 - q_1$$

ويتضح من ذلك أن جزء من الحرارة الممتصة من خزان حراري ساخن يمكن أن يتحول إلى شغل .

وبقسمة طرفي المعادلة الخاصة بالشغل الكلي علي q_2 نجد أن

$$\frac{w_m}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} \epsilon$$

و ϵ تمثل الكفاءة الترموديناميكية لدورة كارنوت . ويتضح من هذه المعادلة أن كفاءة الآلة نقل دائماً عن الواحد الصحيح حيث تكون q_1 أقل من q_2 وهذا يثبت أنه لا توجد آلة يمكن تصميمها بحيث تتمكن من تحويل كل الطاقة الحرارية المعطاة لها إلي شغل.

دورة كارنوت للغازات المثالية :

إذا كان لدينا مول واحد من غاز مثالي في دورة كارنوت بين درجتَي حرارة T_2, T_1 فإننا نجد ما يلي :

$$\Delta E_1 = q_2 - w_1 \quad * \text{ الخطوة الأولى وفيها}$$

$$\therefore \Delta E_1 = 0, w_1 = q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta E_1 = -w_2 \quad * \text{ الخطوة الثانية وفيها}$$

$$\therefore \Delta E_1 = -w_2 = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

$$\Delta E_3 = -q_1 - w_3 \quad * \text{ الخطوة الثالثة وفيها}$$

$$\Delta E_3 = 0, w_3 = -q_1 = RT_1 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$$

$$\Delta E_4 = -w_4 \quad * \text{ الخطوة الرابعة وفيها}$$

$$\Delta E_4 = -w_4 = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

ويكون مجموع الطاقات الداخلية للدورة كاملة = صفر

ويمكن إيجاد الشغل الكلي w المبذول كما يلي :

$$w = q_2 - q_1$$

$$w = w_1 + w_2 + w_3 + w_4$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} + \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

وفي هذه العملية نجد أن

q_1 هي كمية الحرارة العائدة الي الخزان البارد

q_2 هي كمية الحرارة الممتصة من الخزان الساخن

أي أن كمية الحرارة الممتصة بالنظام هي $q_2 - q_1$

$$w = q_2 - q_1$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

ويمكن بإستخدام المعادلات السابقة وهي

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$$

وبقسمة المعادلة الأولى علي الثانية

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad \text{أو}$$

وبالتعويض في معادلة الشغل :

$$w = q_2 - q_1 = RT_2 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - RT_1 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$= R (T_2 - T_1) \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\epsilon = \frac{w}{q_2} = \frac{q_2 - q_1}{q_2} = \frac{R(T_2 - T_1) \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}{RT_2 \text{Ln} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

$$\epsilon = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ونستنتج من المعادلة السابقة أن كفاءة دورة كارنوت أقل من الواحد الصحيح ، حيث أنه لكي تصل الكفاءة الي الواحد الصحيح فإن T_1 لابد أن تساوي الصفر . ولذلك فلا توجد آلة لها كفاءة بنسبة 100% أي أنه لا يمكن تحويل الحرارة كلها إلي شغل بنسبة 100% في عملية دائرية .

الانتروبي :

ذكرنا أن القانون الأول للديناميكا الحرارية افترض الطاقة الداخلية E للنظام وعرفت بأنها دالة الحالة للنظام . والقانون الثاني يتطلب تعريف دالة جديدة (S) تسمى الانتروبي . فإذا كتبت المعادلة :

$$\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1}{T_1}$$

علي الصورة الآتية

$$\frac{q_2}{T_2} + \frac{q_1}{T_1} = 0$$

فإنه يتضح أن هذه المعادلة هي التكامل الخطي للمقدار $\frac{dq}{T}$ وواضح أيضاً منها أنه أنه مهما تعددت خطوات إتمام دورة كاملة فإن

$$\sum \frac{q}{T} = 0$$

وأن المقدار السابق يعتمد فقط علي حالة النظام أي علي حالته الابتدائية والنهائية وهنا يمكن القول أن :

$$dS = \frac{dq}{T} \quad \text{عكسية}$$

ويحسب التغير في الانتروبي ΔS بإجراء تكامل المعادلة السابقة :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} \quad \text{عكسية}$$

ومع الأخذ في الاعتبار أن dq كمية انعكاسية

تغير الانتروبي أثناء العمليات الانعكاسية :

إن إنتقال الحرارة من جسم إلى آخر عند درجة حرارة أقل قليلاً جداً من درجة الأولى تعتبر عملية انعكاسية ، ويمكن عكس هذه العملية بتعبير درجة حرارة أحد الأجسام السابقة تغييراً طفيفاً ومن أمثلة ذلك تحول المادة الصلبة إلى سائلة عند درجة انصهارها وكذلك تحول السائل إلى بخار عند درجة غليانه ، إذ يمكن جعل العمليات السابقة انعكاسية بتغيير متناهي في الصغر في درجة الحرارة وطالما كانت درجة الحرارة ثابتة في التغيرات السابقة فإنه يمكن حساب التغير ΔS بسهولة من المعادلة.

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

وكما يلي

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{q}{T} \quad \text{عكسية}$$

الطريقة العامة

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T}$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v dT + PdV$$

بقسمة المعادلة السابقة على T

$$\frac{dq}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

وهناك الحالات الآتية :

1- التغير الانعكاسي عند ثبوت درجة الحرارة لكل مول هو :

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

2- التغير الانعكاسي عند ثبوت الحجم

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

3- التغير الأدياباتيكي

$$dq = 0$$

$$\Delta S = 0$$

التغير في الانتروبي أثناء العمليات غير الانعكاسية :

طبقاً للقانون الثاني ، فإنه لا يمكن أن توجد وسيلة أو آلة أكثر كفاءة من تلك التي تتم بها الدورة بصورة انعكاسية إذا كانت الدورة تتم بين درجتين حرارة مختلفتين . كما يمكن أن نستبعد أن تكون كفاءة الآلة التي تعمل بطريقة انعكاسية لأن في هذا خطأ منطقي ومعني هذا أن كفاءة الآلة في العمليات الغير انعكاسية أقل من مثيلتها الانعكاسية ، وبما أن في العمليات الانعكاسية :

$$w = q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

في العمليات غير الانعكاسية

$$w < q_1 \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1} \right)$$

ولكن من القانون الأول

$$w = q_1 + q_2$$

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} < 0$$

حيث أن التساوي هنا يحدث للعمليات الانعكاسية فقط في دورة كارنوت وبما أن

$\Delta S = 0$ في دورة كاملة فعلي ذلك يمكن استنتاج أن $\Delta S \geq \int \frac{dq}{T}$ ومن المعادلة السابقة يتضح أنه عزل النظام حرارياً عن الوسط المحيط $dq=0$ ومن ثم فإن :

$$\Delta S > 0$$

ولنفترض الآن أن غازاً مثالياً يتمدد من حجم أصلي V_1 إلى حجم نهائي V_2 عند درجة حرارة ثابتة نجد أن :

$$\Delta S = \frac{q}{T} \quad (\text{للسطح})$$

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (\text{للسطح})$$

$$\Delta S = \Delta S (\text{للسطح}) + \Delta S (\text{للسطح})$$

$$= R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{q}{T} > 0$$

ومعني هذا التغير الذي يطرأ على النظام عموماً لابد أن يكون كمية موجبة
تغير الحالة :

1- الانصهار : يتم تغير عند درجة حرارة ثابتة ومن ثم

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_s}{T}$$

حيث ΔH_s تمثل الحرارة الكامنة للانصهار

2- التبخر : يتم التحول من سائل إلى بخار عند درجة الغليان

$$\Delta S = \frac{q}{T} = \frac{\Delta H_v}{T}$$

حيث ΔH_v هي الحرارة الكامنة للتبخر .

3- تغير درجة الحرارة عند ضغط ثابت :

$$\Delta S = \int \frac{dq}{T} = \int \frac{dH}{T}$$

$$\Delta S = C_P \frac{dT}{T} = C_P \ln \left(\frac{T_2}{T} \right)$$

تغير الانتروبي عند خلط الغازات :

إذا تم خلط مجموعة غازات عند نفس الضغط ودرجة الحرارة فإن كلا منهما ينتشر في الآخر حتي يصبح الوسط متجانساً طالما لم يكن هناك تفاعل بينهما .

والتغير الكلي ΔH للمخلوط يساوي مجموع التغير من ΔS_1 للغاز الأول و ΔS_2 للغاز الآخر ويمكن حساب ΔS_1 للغاز الأول إذا تغير ضغطه من ضغط ابتدائي P إلي ضغط جزئي P_1 في الخليط .

$$\Delta S_1 = X_1 R \ln \left(\frac{P}{P_1} \right)$$

حيث X_1 هي الكسر الجزئي للغاز الأول
وبالنسبة للغاز الثاني نجد أن

$$\Delta S_2 = X_2 R \ln \left(\frac{P}{P_2} \right)$$

حيث X_2 هي الكسر الجزئي للغاز الثاني
 P_2 الضغط الجزئي للغاز الثاني

ويمكن حساب الضغط الجزئي للغاز في المخلوط كما يلي :

$$P_1 = X_1 P$$

$$P_2 = X_2 P$$

$$X_1 + X_2 = 1 \quad \text{وحيث أن}$$

ومجموع التغير ΔS لجرام جزئي واحد من الغازين يجمع ΔS_1 ، ΔS_2

$$\Delta \bar{S} = X_1 R \ln \left(\frac{P}{X_1 P} \right) + X_2 R \ln \left(\frac{P}{X_2 P} \right)$$

$$\Delta \bar{S} = - R (X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2)$$

$$X_1 < 1 , X_2 < 1 \quad \text{وهذا المقدار موجب لأن}$$

آلات التبريد :

يتضح مما سبق انه يمكن تحويل كمية من الحرارة الي شغل بالعمل في دورة كاملة إذا أخذنا في الاعتبار إن جزءاً من هذه الحرارة في مستودع درجة حرارته منخفضة . فإذا عكسنا الدورة أي دورة كارنوت فإننا نجد انه من الممكن ان تمتص كمية من الحرارة من مستودع بارد وتنقل إلي مستودع ساخن بالرغم من أن هذا يتطلب بالضرورة بذل شغل خارجي .

وتنطبق جميع المعادلات المذكورة في دورة كارنوت علي دورة التبريد مع تغير الإشارة فإذا افترضنا أن المستودع البارد عند T_1 الساخن عند T_2 ، وان كمية الحرارة q_1 أخذت من المستودع البارد ، ثم الي المستودع الساخن عند T_2 وذلك عن طريق شغل خارجي w فإن :

$$q_2 = \frac{T_2 w}{T_1 - T_2}$$

$$q_1 = \frac{T_1 w}{T_1 - T_2} \quad \text{وكذلك}$$

$$q_2 = q_1 + w \quad \text{حيث أن}$$

وكمية الحرارة q لها أهمية خاصة في عملية التبريد إذ أنها تساوي كمية الحرارة الممتصة أو المستخلصة من داخل الثلاجة ، وبا أن q_2 هي كمية الحرارة التي أعطيت للوسط الخارجي بعد بذل شغل w بواسطة مضخة خاصة ، فإنه من الواضح أن q_2 اكبر بكثير من الشغل w تحت الظروف الانعكاسية السابقة ويمكن أن نستنتج أنه يمكن تدفئة المنزل بحيث تصبح الحرارة من الخارج آلية عن طريق مضخات حرارية تعمل في دورة متشابهة لدورة التبريد وتكون تكاليف هذه العملية أقل من تكاليف التدفئة الكهربائية عن طريق تسخين مقاومات أو ما شابه ذلك والسبب كما ذكرنا هو ان المجموع الجبري هو : $q_2 = q + w$

الطاقة الحرة :

نفرض أن نظاماً في حالة اتزان عند درجة حرارة ثابتة ومن القانون الأول

$$dE = dq - dW$$

وللتغير عند ثبوت درجة الحرارة نجد أن

$$dq = TdS$$

وبالتعويض في معادلة تغير الطاقة

$$dE = Tds - dW$$

ومعني ذلك أن أي تغير طفيف في طاقة النظام يحقق المعادلة السابقة فإن النظام في حالة إتران .

وإذا كانت درجة الحرارة ثابتة فإن

$$TdS = d(TS)$$

وعلي ذلك تصبح المعادلة

$$dE = TdS - dW$$

كالآتي

$$d (E - TS) = - dW$$

ومن الملاحظ في العمليات التلقائية التي تتسم بأنها غير منعكسة أن الشغل المبذول علي النظام لابد وأن يكون أكبر من الشغل الانعكاسي ولكن من المعلوم أن معظم التفاعلات الكيميائية تتم تحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة ولذا يلزم دراسة الاتزان عند هذه الظروف .

$$H = E + PV$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

وبالتعويض عن قيمة dE نجد أن

$$dH = TdS + dW + PdV + VdP$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$d (H - TS) = PdV + dW$$

وهنا تعرف دالة جديدة تسمى الطاقة الحرة G :

$$G = H - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

وتحت ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة فإن

$$dG = dH - TdS$$

$$dG = - TdS$$

$$\Delta G = - T \Delta S$$

فإذا تغيرت حالة نظام ما عند ثبوت درجة حرارته فإن :

$$G_2 - G_1 = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

أستنتاجات :

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dE + PdV + VdP$$

$$= dq + VdP$$

$$= TdS + VdP$$

$$dG = VdP - SdT$$

عند ثبوت درجة الحرارة

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = V$$

ولنفرض الآن حالة الاتزان الكيميائي التالي بين الغازات المثالية



وللتفاعل السابق توجد طاقة حرة ΔG يمكن حسابها من حرارة التفاعل ΔH أو طاقة

تكوين قياسية ΔG° تقاس بمعلومية ΔH° كما يلي :

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_2^\circ - \sum \Delta G_1^\circ$$

فإذا ما تغيرت حالة غاز مثالي بطريقة انعكاسية عند ثبوت درجة حرارته فإن :

$$dG = VdP$$

$$= nRT \frac{dP}{P}$$

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

وفي التفاعل (P) نجد أن المواد الداخلة والنااتجة من التفاعل كلها غازات مثالية كل منها عند ضغط جزئي P_i في المخلوط فإذا ما أريد تعيينها في حالة قياسية حتى يمكن تعيين ΔG° وعلي هذا فيجب أن تؤل حالة الغازات من حالتها الأصلية إلى الحالة القياسية أي من ضغط جزئي P_i إلى الضغط الجوي $P = 1$ وبالعكس وحساب الطاقة اللازمة لهذا التعديل وإضافتها إلى طاقة التفاعل فإذا بدأنا بالمواد المتفاعلة عند ضغط يساوي 1 جو فإن الضغط عند الاتزان يساوي الضغط الجزئي P_i وبتطبيق المعادلة الآتية :

$$\Delta G = nRT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

نجد أن

$$a A (P_A = 1) \longrightarrow a A (P_A) : \Delta G = a RT \ln P_A$$

$$b B (P_B = 1) \longrightarrow b B (P_B) : \Delta G = b RT \ln P_B$$

$$c C (P_C = 1) \longrightarrow c C (P_C) : \Delta G = c RT \ln 1/P_C$$

$$d D (P_D = 1) \longrightarrow d D (P_D) : \Delta G = d RT \ln 1/P_D$$

وعلي ذلك فإن الطاقة الحرة القياسية

$$\Delta G^\circ = \Delta G + a RT \ln P_A + b RT \ln P_B + c RT \ln 1/P_C + d RT \ln 1/P_D$$

$$= \Delta G + RT \ln P_A^a \cdot P_B^b + RT \ln 1/P_C^c P_D^d$$

فإذا كان الضغط في حالة الاتزان ثابت ودرجة الحرارة ثابتة فإنه عند الاتزان نجد أن

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta G' = -RT \ln K_P$$

حيث K_P هي ثابتة الاتزان بالنسبة للضغط للتفاعل (P)

معادلة كلايرون :

هذه المعادلة توضح العلاقة بين تغير الضغط التجاري وتغير درجة الحرارة . فعند تحول السائل إلى بخار في حالة الاتزان نجد أن :



$$dG_{(V)} = -S_{(V)}dT + V_{(V)}dP$$

$$dG_{(L)} = -S_{(L)}dT + V_{(L)}dP$$

وبفرض أن كلاً من البخار والسائل عند ضغط ودرجة حرارة واحدة وبطرح المعادلتين السابقتين

$$d\Delta G = -\Delta SdT + \Delta VdP$$

$$\Delta S = S_{(V)} - S_{(L)}$$

$$\Delta V = V_{(V)} - V_{(L)}$$

$$\Delta G = 0 \text{ وعند الاتزان نعلم أن}$$

$$\Delta SdT = \Delta VdP$$

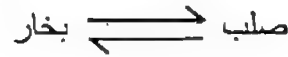
ومنها نجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

ولكن تحت نفس الظروف $\Delta S = \Delta H/T$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{T\Delta V}$$

والمعادلة السابقة تسمى معادلة كلايرون وهي من المعادلات الهامة إذ يمكن تطبيقها ليس فقط يف حالات الاتزان بين السائل وبخاره بل في حالات الاتزان .



وفي حالة الاتزان نجد أن :



ونجد أن

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

وبالنسبة للبخر :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{TV}$$

ومن القانون العام للغازات نجد أن :

$$V = nRT/P$$

$$\therefore \frac{dP}{PdT} = \frac{P\Delta H}{nRT^2}$$

$$\frac{dP}{PdV} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

وتعرف المعادلة السابقة بمعادلة كلاوزيوس - كلايرون . وهي صحيحة تقريباً بالنسبة للتغيرات الخاصة بالتبخير والتسامي فإذا ما اعتبرنا أن ΔH لا تعتمد علي الضغط فإنه يمكن فصل المتغيرات في المعادلة السابقة وإجراء التكامل

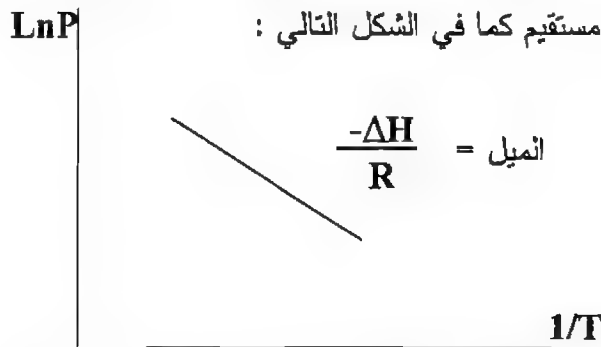
$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

وواضح من المعادلة السابقة تبين تغير الضغط التجاري المشبع عند الاتزان بتغير درجة الحرارة وإذا ما أجري التكامل دون نهايات فإن :

$$\ln P = - \frac{\Delta H}{RT} + \text{ثابت}$$

وعلي هذا فإن العلاقة البيانية بين اللوغاريتم الطبيعي للضغط البخاري ومقلوب درجة الحرارة المطلقة هي خط مستقيم كما في الشكل التالي :



شكل (12) يبين العلاقة بين $\ln P$ ومقلوب درجة الحرارة المطلقة

تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان :

سبق أن علمنا أن

$$G = H - TS$$

وبالقسمة علي T

$$\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$$

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة تحت ضغط جزئي ثابت نجد أن

$$\left(\frac{dG/T}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH/T}{dT} \right)_P - \left(\frac{dS}{dT} \right)_P$$

$$= - \frac{H}{T^2}$$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن إثبات أن :

$$\left(\frac{d\Delta G^\circ/T}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$$

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad \text{ولكن}$$

ويمكن إجراء تكامل للمعادلة السابقة كالآتي :

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

القانون الثالث للديناميكا الحرارية :

إن انتقال النظام من حالة نظامية إلى حالة لا نظامية يجعل قيمة الانتروبي تزداد والعكس صحيح ومن المعروف أن أحسن ترتيب منظم هو الشبكة البلورية المتماثلة عند درجة الصفر المطلق حيث تكون قيمة الانتروبي بها صغيرة جداً . حيث أن البلورة منتظمة وتامة الانتظام لأن الذرات تكون بها في وضع ثابت ومحدد .

* وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية علي أن :

" الانتروبي لبلورة نقية متبلورة بنظام كامل لمادة ما عند درجة الصفر المطلق يساوي صفر " *

وهذا القانون يمكننا من حساب القيم المطلقة للأنتروبي للمواد النقية من القيم الحرارية فقط . وطبقاً للقانون الثالث للديناميكا الحرارية فإن قيمة الانتروبي تكون صفر للمادة المتبلرة المثالية عند درجة الصفر المطلق وبارتفاع درجة الحرارة تمتص الجزيئات

كمية من الحرارة وبذا تزداد طاقتها وبالتالي تزداد الحركات غير النظامية بها وبذلك يمكن حساب الانتروبي عند أي درجة حرارة أعلي من قياسات السعة الحرارية وحرارات التحول من صورة بللورية الي أخرى كما يلي :

$$dE = dq - PdV \quad \text{من القانون الأول}$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dq = C_v \cdot dT + RT \frac{dV}{V} \quad \text{بالقسمة علي } T$$

$$dq/T = C_v dT/T + RT \frac{dV}{V}$$

$$dS = \frac{dq}{T}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad \text{بالتكامل}$$

$$\Delta S = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \text{ويمكن أيضاً استنتاج العلاقة}$$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$$

ويمكن حساب الانتروبي عند حجم ثابت وذلك حيث أن قيمة $R \ln \frac{V_2}{V_1}$ تساوي الصفر.

وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

كما يمكن أيضاً حساب الانتروبي عند ضغط ثابت وذلك حيث أن قيمة $R \ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right)$

$$\Delta S = C_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{تساوي الصفر وبذلك تكون قيمة الانتروبي هي :}$$

دالة الشغل والطاقة الحرة :

يوجد دالتين في الديناميكا الحرارية هما الطاقة الحرارية (ΔS) ودالة الشغل (A)

أولاً : دالة الشغل (A)

ويمكن إيجادها من العلاقة :

$$A = E - TS$$

وهذه القيمة لدالة الشغل تعتمد على حالة النظام الديناميكي الحاري وليس على حالته السابقة .

وبفرض أن هناك تغير ثابت في درجة الحرارة (إيزوثيرمالي) عند درجة حرارة (T) من حالة ابتدائية (1) إلى حالة نهائية (2) نجد أن :

$$A_1 = E_1 - TS_1$$

$$A_2 = E_2 - TS_2$$

ب طرح المعادلة الثانية من الأولى نحصل على :

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (E_2 - E_1) - T (S_2 - S_1)$$

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S$$

حيث ΔA هي قيمة التغير في دالة الشغل

وحيث أن قيمة الانتروبي سابقاً هي :

$$\Delta S = q / T$$

وبالتعويض عن قيمة الانتروبي في معادلة التغير في دالة الشغل نحصل على :

$$\Delta A = \Delta E - q$$

وتتبعاً للقانون الأول للديناميكا الحرارية :

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta A = q - w - q = -w$$

$$- \Delta A = w_{\max}$$

أي أن سالب قيمة التغير في دالة الشغل يساوي أقصى شغل في أي عملية ديناميكية حرارية عند درجة حرارة ثابتة

ثانياً : دالة الطاقة الحرة (G)

ويمكن إيجادها من العلاقة

$$G = H - TS$$

فإذا فرضنا أن هناك نظام يعمل عند درجة حرارة ثابتة (T) وتغير هذا النظام من الحالة الابتدائية (1) الي الحالة النهائية (2) نجد أن :

$$G_1 = H_1 - TS_1$$

$$G_2 = H_2 - TS_2$$

وبطرح المعادلة الثانية من الأولى تحصل علي :

$$\Delta G = G_1 - G_2 = (H_2 - H_1) - T (S_2 - S_1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

وبما أن

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

$$\Delta G = \Delta H + P \Delta V - T \Delta S$$

وحيث أن دالة الشغل تساوي

$$\Delta A = \Delta E - T \Delta S$$

$$\therefore \Delta G = \Delta A + P \Delta V$$

$$\Delta G = - w_{\max} + P \Delta V$$

$$\therefore -\Delta G = w_{\max} - P \Delta V$$

$$= \text{الشغل الفعلي}$$

وهذا يدل علي أن قيمة الطاقة الحرة السالبة تساوي الشغل الفعلي لأي عملية عند ضغط ثابت أو درجة حرارة ثابتة .

تأثير الضغط درجة الحرارة من الطاقة الحرة :

بما أن الطاقة الحرة هي :

$$G = H - TS$$

$$H = E + PV$$

$$\therefore G = E + PV - TS$$

وبتفاضل المعادلة السابقة

$$dG = dE + PdV - VdP - TdS - SdT$$

وبما أن الانتروبي

$$dS = dq / T$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$dq = dE + dw$$

$$dq = dE + PdV$$

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

$$TdS = dE + pdV$$

وبالتعويض عن قيمة TdS في معادلة dG نحصل علي :

$$dG = dE + PdV + VdP - dE - PdV - SdT$$

$$dG = VdP - SdT$$

وعند ثبوت الضغط أي أن $dP=0$ تصبح المعادلة السابقة كما يلي :

$$dG = - SdT$$

أي أن معدل تغير الطاقة الحرة مع درجة الحرارة عند ثبوت الضغط يساوي سالب الانتروبي .

وعند ثبوت درجة الحرارة أي أن $dT=0$ تصبح المعادلة كما يلي :

$$dG = VdP$$

أي أن معدل تغير الطاقة الحرة مع الضغط عند ثبوت درجة الحرارة يساوي الحجم .

حساب التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي عند ثبوت درجة الحرارة :

$$dG = VdP$$

وبتكامل المعادلة السابقة بين P_1 ضغط أولي ، P_2 ضغط نهائي

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{P_1}^{P_2} VdP$$

ومن المعادلة العامة للغازات المثالية

$$PV = RT$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \int_{P_1}^{P_2} RTdP/P$$

$$\Delta G = RT \int_{P_1}^{P_2} dP/P$$

$$\Delta G = RT \ln (P_2/P_1)$$

وفي حالة تغير الحجم تكون المعادلة السابقة كما يلي :

$$\Delta G = RT \ln (V_1/V_2)$$

معادلة جيبس - هلمهولتز :

$$dG = SdT \quad \text{عند ثبوت الضغط}$$

ومن تعريف الانتروبي

$$-\Delta S = -(S_2 - S_1)$$

$$= - \left[- \left(\frac{dG_2}{dT} \right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT} \right)_P \right]$$

$$-\Delta S = \left[\left(\frac{dG_2}{dT} \right)_P + \left(\frac{dG_1}{dT} \right)_P \right]$$

$$-\Delta S = \Delta \left(\frac{dG}{dT} \right)_P$$

وبالتعويض بهذه القيمة في المعادلة :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\Delta \left(\frac{dG}{dT} \right)_P \right]$$

وهذه هي معادلة جيبس - هلمهولتز التي تبين العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة والتغير في المحتوى الحراري عند ثبوت الضغط .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) عند تبخير 100 جم من البنزين (وزنه الجزيئي 78) عند ضغط واحد جو وعند درجة غليان قدها 80.2° م . كانت حرارة التبخير اللازمة تساوي 394.6 جول . إحسب ΔE , ΔH , q , w

الحل

هذه العملية تكون غير عكسية وعلى ذلك فإن :

$$w = P\Delta V = nRT = \frac{g}{M} RT$$

حيث g هي عدد الجرامات و M الوزن الجزيئي بالتعويض عن مختلف القيم نحصل على :

$$w = \frac{100}{78} \times 8.314 \times (273.16 + 80.2) .$$

$$= 3766.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

أما حرارة الامتصاص q فنحصل عليها كما يلي :

$$q = 100 \times 394.6 = 39460 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وحيث أن التبخير قد تم عند درجة حرارة ثابتة فإن :

$$\Delta H = q = 39460 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

أما ΔU وهي مقدار التغير في الطاقة الداخلية P تتكون قيمتها كما يلي :

$$\Delta E = q - w = 39460 - 3766.5$$

$$= 35693.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال (2) إحسب كمية الشغل المبذول من مول واحد من غاز مثالي تحت الضغط P وعند درجة حرارة مطلقة T وذلك بتمدد الغاز المذكور نتيجة لإرتفاع في درجة الحرارة مقدارها 1K أي درجة واحدة مطلقة بفرض أن الضغط سيظل ثابتاً .

الحل

حيث أن الغاز مثالي فإن :

$$PV = RT \quad V = RT/P , n = 1$$

مثال (3)

إذا كانت حرارة التبخير للماء عند 423.16 درجة مطلقة تساوي 2109.2 JK⁻¹ mol⁻¹ فاحسب الفرق في الطاقة الداخلية ، عند تبخير واحد كيلو جرام من الماء عند 423.16 درجة مطلقة ، بحيث أن الغاز الناتج يكون مثالياً .

الحل

حسب القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta E = q - P\Delta V$$

فعند ثبوت الضغط يمكن التعبير عن القانون الأول كما يلي :

$$\Delta E = q - P (V_g - V_L)$$

حيث g ترمز إلي الغاز ، L ترمز إلي السائل . وحيث أن حجم واحد مول من الماء في الحالة التجارية أكبر بكثير بالنسبة لقيمه في الحالة السائلة ولهذا يمكننا إهمال V_L أي :

$$\Delta E = q - PV_g = q - nRT$$

وبالتعويض عن القيم المعروفة نحصل علي :

$$\Delta E = 2109.2 \times 10^3 - (1000 / 18) \times 8.314 \times 423.16$$

$$= 1913 \times 10^3 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$$

مثال (4)

في تفاعل معزول . تم ضغط 2 مول من غاز مثالي عند درجة K300 درجة مطلقة إلي ربرع الحجم الأولي . فاحسب درجة الحرارة التي يصل إليها الغاز بعد الضغط ، إذا علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_v تساوي 12.5 JK⁻¹mol⁻¹

الحل

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right) \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma - 1)} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\left[\frac{C_p - C_v}{C_v} \right]}$$

علمت أن السعة الحرارية لهذا الغاز عند ثبوت الحجم C_V تساوي $12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

الحل

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{(\gamma - 1)} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\left(\frac{C_P - C_V}{C_V} \right)}$$

وهذه العلاقة هي التي تربط الحجم بدرجة الحرارة المطلقة حيث V_2, V_1, T_2, T_1 تعبر عن القيم الأولية والنهائية لدرجات الحرارة والحجوم علي التوالي :

$$C_P = C_V = R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبالتعويض عن مختلف القيم في العلاقة السابقة فإن :

$$\frac{C_P - C_V}{C_V} = \frac{8.314}{12.5} = 0.665$$

وبما أن $T_1 = 300$ و $\frac{V_1}{V_2} = 4$ فإن قيمة T_2 تكون :

$$\frac{300}{T_2} = \left(\frac{1}{4} \right)^{0.665}$$
$$T_2 = 754 \text{ K}$$

مثال (5)

عند عدد واحد مول من غاز عدد اديباتيكي (معزول) من ضغط أولي قيمته 99,99 كيلو نيوتن لكل م² نهائي قدره 66.66 كيلو نيوتن لكل م² . فاحسب (أ) قيمة الشغل (ب) كمية الحرارة الناتجة (ج) درجة الحرارة النهائية . علماً بأن السعة الحرارية تساوي 20.93 جول لكل درجة مطلقة لكل مول .

الحل

(ب) بما أن التمدد تم بعملية معزولة فإن قيمة $q = 0$ صفر

(ج) من القانون الأول للديناميكا الحرارية نجد أن :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = \frac{R}{C_p}$$

وبالتعويض عن الضغط الأولي والنهائي وكذلك R, T_1, C_p يمكن حساب T_2

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \left(\frac{66.66 \times 10^3}{99.99 \times 10^3} \right)^{\frac{-8.314}{20.93}}$$

$$T_2 = 253.8 \text{ K}$$

(أ) يمكن إيجاد قيمة الشغل كما يلي :

$$\Delta E = -w = C_v (T_2 - T_1)$$

$$= (C_p - R) (T_2 - T_1)$$

$$w = - (20.93 - 8.314) (253.8 - 298.16)$$

$$= 560.2 \text{ جول}$$

مثال (6)

وجد أن كمية الطاقة الحرارية التي يحتاجها واحد مول من الماء لكي يتبخر عند درجة 373.16 مطلقة وضغط جوي واحد تساوي 9.71 كيلو جول فأوجد :

أ - التغير في المحتوى الحراري ΔH وكذلك الفرق في الطاقة الداخلية ΔE

ب - التغير في المحتوى الحراري ΔH والفرق في الطاقة الداخلية ΔE ، عندما

يتكثف مول واحد من بخار الماء عند درجة 373.16 درجة مطلقة وتحت ضغط

جوي مقداره واحد جو .

الحل

(أ) بما أن عملية التبخر تمت عند ضغط ثابت فإن

$$\Delta H = q_p = 9.71 \text{ KJ}$$

وبما أن حجم الماء قبل التبخر هو 18 مل والذي يمكن إهماله مقارنة بحجم البخار الناتج وقدره 22400 مل تقريباً . فيمكن إيجاد الشغل كما يلي :

$$w = P\Delta V = P (V_g - V_L) = PV_g = RT$$

$$= 8.314 \times 373.16 = 3102.5 \text{ جول}$$

وقيمة ΔE تساوي :

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V = 9710 - 3102.5$$

$$= 6607.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

(ب) حيث أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم فإن قيم ΔE , ΔH لا بد أن تكون مساوية للقيم الناتجة في الحالة (أ) ما عدا تغير الإشارة لأن عملية التكثيف عكس عملية التبخر أي أن :

$$\Delta H = - 9.71 \text{ KJ}$$

$$\Delta E = - 6607.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال (7)

لدينا مول واحد من غاز مثالي أحادي الذرة ، حدثت له عملية تمدد عكسية عند الظروف القياسية بحيث أصبح الحجم النهائي مضاعفاً . وكان الفرق في المحتوى الحراري ΔH يساوي 2090 جول ومقدار حرارة التمدد يساوي 1672 جول . فأوجد درجة الحرارة النهائية والضغط النهائي ، الفرق في الطاقة الداخلية ΔE ثم الشغل الناتج .

الحل

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

يمكن التعويض عن قيمة C_p بـ $5R/2$ وعند ذلك تصبح ΔT هي

$$\Delta H = 2090 = \left[\frac{5 \times 8.314}{2} \right] \times \Delta T$$

$$\Delta T = 100.5 \text{ } ^\circ\text{C} .$$

وعليه فإن درجة الحرارة النهائية تساوي :

$$T_2 = 100.5 + 273.16 = 373.66 \text{ K}$$

وتكون قيمة ΔE كما يلي :

$$\Delta E = C_v \Delta T = \frac{3R}{2} \times 100.5$$

$$= \frac{5 \times 8.314}{2} \times 100.5 = 1253.3 \text{ جول}$$

وتكون قيمة الشغل w كما يلي :

$$w = q - \Delta E$$

$$= 1672 - 1253.3 = 418.7 \text{ جول}$$

أما قيمة الضغط النهائي فيمكن إيجادها بإستعمال القانون العام للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$P_2 = \frac{5 \times 8.314}{2} \times \frac{1}{2} = 0.69 \text{ جول}$$

مثال (8)

المعادلة التالية $C_p = 27.2 + 0.0038 T$. تمثل السعة الحرارية لغاز الهيدروجين بالمول لكل درجة مطلقة لكل مول . أوجد مقدار التغير في الأنثروبي . إذا تم تسخين مول واحد من الغاز من 200K الي 500K ؟

الحل

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_p d \ln T = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT/T$$
$$= (27.2 + 0.0038 T) \frac{dT}{T}$$

وحيث أن قيم T_2, T_1 هما 500 K , 200 K علي التوالي . لذا يمكن تجزئة التكامل كما يلي :

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{27.2}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} 0.0038 dT$$
$$= 27.2 \times 2.303 \log 500/200 + 0.0038 (500 - 200)$$
$$= 24.93 + 1.14 = 26.07 \text{ Jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

مثال (9)

أوجد مقدار التغير في الأنثروبي ΔS لكل من :

(أ) تحويل الثلج في درجة الصفر المئوي الي الماء عند نفس الدرجة .

(ب) تحويل الماء عند 100 درجة مئوية إلي بخارة عند نفس الدرجة .

علماً بأن الحرارة اللازمة لإنصهار الثلج وتبخر الماء هي 80 , 580 سعر لكل

جرام أي حوالي 334 , 2424 كيلو جول لكل كيلو جرام علي التوالي .

الحل

نري أن كلتا الحالتين تمت دون تغير في درجة الحرارة وعلي ذلك فإن :

$$\Delta S = q / T$$

$$\Delta S = 334 / 273.16 = 1.22 \text{ KJ}^{-1} \text{ g}^{-1} \quad (أ)$$

$$= 0.293 \text{ Cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

ويستخدم الوزن الجزيئي للماء عند استخراج الناتج لكل مول :

$$\Delta S = 1.22 \times 18 = 21.96 \text{ KJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 5.27 \text{ Cal K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$\Delta S = 2424/373.1 = 6.5 \text{ KJ K}^{-1} \text{ g}^{-1}$$

$$= 1.55 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 117 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= 27.9 \text{ Cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

" الأسئلة "

- 1- إشرح القانون الأول للديناميكا الحرارية ؟
- 2- بين بالتفصيل العلاقة بين الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة ؟
- 3- أثبت العلاقة التالية :
$$\Delta E = q \int_{V_1}^{V_2} - P dV$$
- 4- تكلم عن السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت ؟
- 5- أستنتج العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت ؟
- 6- إثبت أن الطاقة الداخلية في الغازات لا تعتمد علي الحجم عند ثبوت درجة الحرارة .
- 7- إستنتج أن $W_{max} = 2.303 nRT \text{ Log } P_1/P_2$
- 8- تكلم بالتفصيل عن تأثير جول - طوسون . مع الرسم ؟
- 9- أشرح القانون الثاني للديناميكا الحرارية ؟
- 10- بين بالتفصيل والشرح والرسم دورة كارنوت ؟
- 11- وضح كيفية تغير الأنثروبي أثناء العمليات الإنعكاسية ؟
- 12- وضح كيفية تغير الأنثروبي أثناء العمليات الغير إنعكاسية ؟
- 13- وضح كيفية تغير الأنثروبي عند خلط الغازات ؟
- 14- إستنتج معادلة كلايرون ؟
- 15- وضح تأثير درجة الحرارة في ثابت الاتزان ؟
- 16- إشرح القانون الثالث للديناميكا الحرارية ؟
- 17- إشرح معادلة جيبس - هلمهولتز ؟

الباب الثالث

الكيمياء الحرارية

الباب الثالث

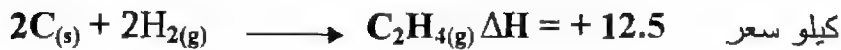
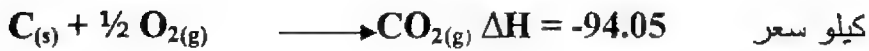
الكيمياء الحرارية

Thermohemistry

الكيمياء الحرارية هي جزء من الديناميكا الحرارية ، تهتم بدراسة التغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية ، وكذلك إيجاد العلاقة بين حرارة التفاعل عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ، والتفاعلات الكيميائية تنقسم إلى قسمين . القسم الأول وهو الذي يكون مصحوباً بانطلاق كمية من الحرارة ويسمى بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، والقسم الثاني والذي يحدث بامتصاص كمية من الحرارة ويسمى بالتفاعلات الماصة للحرارة . وحرارة التفاعل هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عندها يتفاعل عدد من الجزيئات مع بعضها لينتهي التفاعل بالنواتج والفرق بين حرارة المواد المتفاعلة وحرارة المواد الناتجة يسمى أيضاً بحرارة التفاعل ، ويرمز الي ذلك بالرمز ΔH فإذا كان التفاعل مصحوباً بامتصاص الحرارة فتكون ΔH بالموجب ، وإذا كان التفاعل مصحوباً بإطلاق الحرارة فتكون ΔH بالسالب أي

$$\Delta H = H - H \text{ (النواتج) (المتفاعلات)}$$

وإذا كان الرمز ΔH هكذا ΔH^0 فهذا يدل علي أن حرارة التفاعل عند الظروف القياسية أي عند 25° وضغط 1 جو .
وتوضح الأمثلة الآتية بعض التفاعلات الكيميائية الحرارية :



وفي التفاعلات التي تتم عند ضغط ثابت وجد أن التغير في المحتوى الحراري يعطي بالمعادلة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وثبت أن التفاعلات التي تحتوي على المواد الصلبة والسوائل يكون التغير في المحتوى الحراري عند ثبوت الضغط ΔH_p مساوياً للتغير في المحتوى الحراري عند ثبوت الحجم ΔE_p أما في التفاعلات التي تحتوي على غازات فإن

$$P \Delta V = \Delta nRT.$$

وعلي ذلك تكون معادلة التغير في المحتوى الحراري :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT.$$

مثال 1 : إذا كانت حرارة احتراق الميثان عند حجم ثابت هي (-211.615) سعر لكل جزئ جرام عند 25° م . احسب التغير في المحتوى الحراري من المعادلة :



الحل :

حيث أن الماء الناتج في الحالة السائلة فيمكن إهمال حجمه

$$\Delta n = 1 - (1+2) = -2$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$= -211.615 + (-2) (1.987) (278)$$

$$= -212.798 \quad \text{سعر}$$

مثال 2 : عند إذابة الخارصين في حمض الكبريتيك المخفف أنبعث 34.2 سعر لكل جرام ذرة من الخارصين عند ضغط ثابت . إحسب حرارة التفاعل عند حجم ثابت ودرجة حرارة 25°م .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :



$$\Delta H = - 34.2 \text{ سعر}$$

حيث أن التغير في عدد الجزيئات هو $\Delta n = 1$. وأن النظام قد بذل شغل أي أن

$$\Delta H = < \Delta E$$

$$\Delta n \text{ RT} = \text{الشغل المبذول}$$

$$586 = 298 \times 2 \times 1 \times \text{سعر}$$

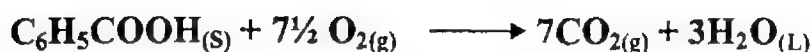
$$\Delta E = 34.2 + 0.586 = 34.786 \text{ سعر}$$

مثال 3 :

إحسب حرارة إحتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت إذا كانت حرارة الإحتراق عند ضغط ثابت ونفس درجة الحرارة 25°م هي - 771.4 سعر .

الحل :

التفاعل يكون كما يلي :



$$\Delta H = \Delta E + \Delta n \text{ RT}$$

$$\Delta H = \Delta E + (7 - 7\frac{1}{2}) \times 2 \times 298$$

$$\Delta H = 771.4$$

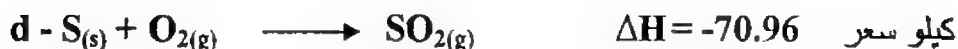
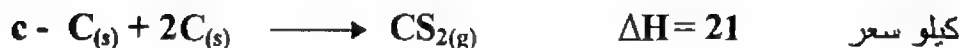
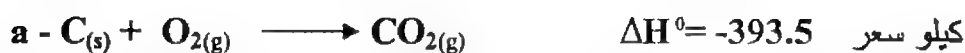
$$- 771.4 = \Delta E - 0.298$$

$$\Delta E = - 771.102 \quad \text{سعر}$$

ويلاحظ في هذا المثال أن الحرارة المنبعثة عند ضغط ثابت أكبر من الحرارة المنبعثة عند حجم ثابت نظراً للنقص الحادث في الحجم عند إجراء التفاعل عند ضغط ثابت أي أن شغلاً قد حدث في النظام ويساوي 98 سعراً تضاف قيمته إلى التغير في الطاقة الداخلية ΔE

حرارة التكوين :

هي كمية الحرارة التي تنطلق أو تمتص عند تكوين واحد مول من المركب من عناصره . وعندما تكون كلاً من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل في الحالة القياسية . فإن حرارة التكوين عند ذلك يطلق عليها حرارة التكوين القياسية مثال ذلك ما يلي :



مثال 4 : أحسب الحرارة القياسية لإختزال أكسيد الحديدك بواسطة الألومنيوم كما في التفاعل التالي :



علماً بأن حرارة تكوين Fe_2O_3 هي -196.5 كيلو سعر ، وحرارة تكوين أكسيد الألومنيوم هي -399.1 كيلو سعر

الحل :

$$\Delta H^0 = H \text{ (الناتج) } - H \text{ (المتفاعلات) }$$

$$= [2 H^0\text{Fe}_{(s)} + H^0\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}] - [2H^0\text{Al}_{(s)} + H^0\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}]$$

$$= (0 - 399.1) - (0 - 196.5) = -202.6 \text{ كيلوسعر}$$

حرارة التخفيف :

هي كمية الحرارة التي تتطلق أو تمتص عند تخفيف محلول يحتوي علي واحد مول من المذاب في كمية معينة من المذيب .
ولكن عند ذوبان واحد مول من غاز كلوريد الهيدروجين في كمية معينة من الماء ولنكن 50 مل ، فإن $\Delta H = -73$ كيلو سعر



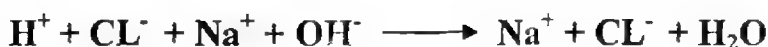
$$\Delta H = -73 \text{ كيلو سعر}$$

وعند ذوبان غاز كلوريد الهيدروجين في كمية كبيرة جداً من الماء تتكون المعادلة كما يلي :-

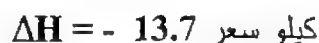
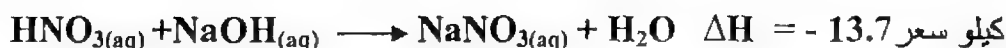


حرارة التعادل :

هي كمية التغير في المحتوي الحراري عندما يتعادل واحد جرام مكافئ من الحمض مع واحد جرام مكافئ من القاعدة في محلول مخفف وهذه الكمية تكون مقدار ثابت دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي 13.7 سعر لأن حرارة التعادل هي دائما في حالة الأحماض والقواعد القوية وتساوي 13.7 سعر لأن حرارة التعادل هي حرارة تكوين مول واحد من الماء كما يلي :

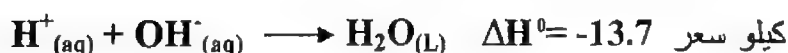


وهناك أمثلة أخرى أخرى كما في :

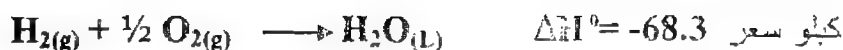


حرارة تكون الأيونات في المحلول :

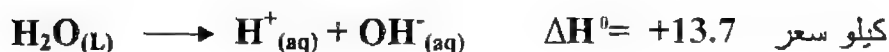
الحرارة القياسية لتكوين واحد مول من الماء من أيون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل تكون 13.7 كيلو سعر كما يلي :



ونحن نعلم أن حرارة التكوين القياسية للماء من عناصره هي :



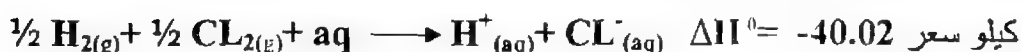
وعندما نريد الحصول علي أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل من الماء أي يحدث تفكك لمول واحد كما يلي :



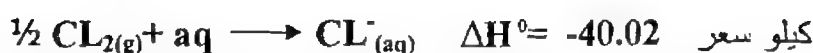
ومن المعادلتين الثانية والثالثة نجد أن الحرارة القياسية لتكوين أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل من الماء هي كما يلي :



مثال 5 : احسب حرارة التكوين القياسية لأيون الكلور باستخدام حرارة التكوين القياسية لكلوريد الهيدروجين المائي عند 25°C كما في التفاعل التالي :

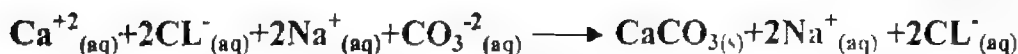


الحل :



مثال 6 : احسب التغير في المحتوى الحراري عند تخفيف ما لا نهاية لمحلول كلوريد الكالسيوم وكربونات الصوديوم حيث تم خلطهما عند الظروف القياسية إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية لأيون الكالسيوم هي -129.8 كيلو سعر ، ولأيون الكربونات هي -161.6 كيلو سعر وجزء كربونات الكالسيوم هي 288.45 كيلو سعر .

الحل :





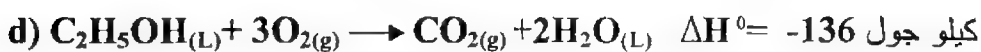
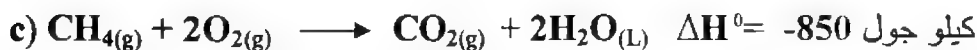
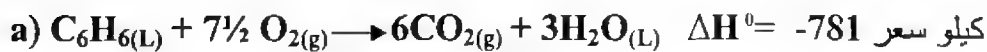
$$\Delta H^0 = H^0_{\text{CaCO}_{3(\text{s})}} - \left(H^0_{\text{Ca}^{+2}_{(\text{aq})}} + H^0_{\text{CO}_3^{-2}_{(\text{aq})}} \right)$$

$$\Delta H^0 = (-288.45) - (-129.77) + (-161.63)$$

$$= +2.95 \text{ كيلو سعر}$$

حرارة الإحتراق :

حرارة إحتراق المركب أو العنصر هي المحتوي الحراري عندما يحترق مول واحد منهما إحتراقاً كاملاً في وجود الأكسجين عند ثبات الضغط مثال ذلك :



ولحرارة الإحتراق أهمية كبيرة جداً في تقدير القيمة الحرارية للوقود والأغذية . لأنها تعتبر مقياس لجودة نوع الوقود .

اختلاف حرارة التفاعل بدرجة الحرارة :

تختلف حرارة التفاعل باختلاف درجة الحرارة ، كما نعلم أن حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت تساوي الفرق بين حرارة المواد الناتجة وحرارة المواد المتفاعلة أي أن :

$$\Delta H = H_{(\text{الناتج})} - H_{(\text{المتفاعلات})}$$

وبتفاضل المعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الضغط نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_P = \left(\frac{dH_P}{dT} \right)_P - \left(\frac{dH_r}{dT} \right)_P$$

ومن المعلوم أن السعة الحرارية تحت ضغط ثابت هي :

$$\left(\frac{dH}{dT} \right)_P = C_P$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_P = C_{P(\text{Prod})} - C_{P(\text{rect})} = \Delta C_P$$

وهذه المعادلة تبين معدل تغير حرارة التفاعل مع تغير درجة الحرارة بواسطة السعة الحرارية للمواد الناتجة والمواد الناتجة والمواد المتفاعلة . وتسمى معادلة كير شوف . وبإجراء تكامل لمعادلة كير شوف بين درجتَي حرارة T_1 , T_2 نجد أن :

$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} (d \Delta H) = \Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P . dT$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_P (T_2 - T_1)$$

كما يمكن إيجاد تغير حرارة التفاعل بتغير درجة حرارة التفاعل تحت حجم ثابت أي أن :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

حيث E_2 , E_1 هي الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة والناتجة وعند إجراء تفاضل للمعادلة السابقة بالنسبة لدرجة الحرارة عند ثبوت الحجم نجد أن :

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT} \right)_V = \left(\frac{dE_2}{dT} \right)_V - \left(\frac{dE_1}{dT} \right)_V$$

ونحن نعلم أن السعة الحرارية تحت حجم ثابت هي :

$$\left(\frac{dE}{dT} \right)_V = C_V$$

أي أن :

$$\left(\frac{d(\Delta E)}{dT} \right)_V = C_{V(\text{Prod})} - C_{V(\text{react})} = \Delta C_V$$

$$\therefore \int_{E_1}^{E_2} (d \Delta E) \int_{T_1}^{T_2} = \Delta C_V \cdot dT$$

$$\Delta E_2 - \Delta E_1 = \Delta C_V (T_2 - T_1)$$

مثال 7 : إذا علمت أن حرارة التفاعل عند 27°م هي - 22.1 سعر للتفاعل التالي :



احسب حرارة التفاعل عند 77°م إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للهيدروجين هي 6.82 وللكلور هي 7.7 ولكلوريد الهيدروجين هي 6.8 سعر ؟

الحل :



$$\Delta C_p = C_p (\text{الناتج}) - C_p (\text{المفاعلات})$$

$$\Delta C_p = 6.8 - \{ \frac{1}{2}(6.82) + \frac{1}{2}(7.71) \} = -0.46$$

بالتعويض في معادلة كير شوف

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

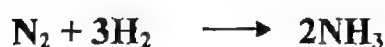
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$= -22.1 + (-0.46 \times 50) = +45.1 \text{ سعر}$$

مثال 8 :

إذا كانت حرارة التفاعل عند 50° م . إذا كانت السعة الحرارية تحت ضغط ثابت للنيتروجين هي 6.8 وللهيدروجين هي 6.77 وللنشادر هي 8.86 سعر .

الحل :



$$\Delta C_p = C_p \text{ (الناتج) } - C_p \text{ (المتفاعلات) }$$

$$\Delta C_p = (2 \times 8.86) - [6.8 + 3(6.77)]$$

$$= -9.39 \text{ كيلو سعر}$$

بالتعويض في معادلة كير شوف بالقيم السابقة :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

$$= -21.976 + [23 \times (-9.39)]$$

$$= -237.946 \text{ كيلو سعر}$$

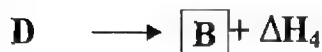
قانون هيس

ينص قانون علي أن " حرارة التفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات التي يتم بها

التفاعل أي علي خطوة واحدة أو عدة خطوات ولتوضيح ذلك نفرض أن التفاعل التالي :



حيث ΔH_1 كمية التغير في المحتوي الحراري عند حدوث التفاعل علي خطوة واحدة ولكن يمكن أن يحدث هذا التفاعل كما يلي :



ويكون التغير في المحتوي الحراري الكلي لتحول A الي B علي عدة خطوات يساوي :

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

وطبقاً لقانون هيس نجد أن

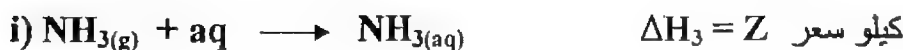
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$$

ولتوضيح ذلك عملياً نأخذ تحضير محلول مخفف من كلوريد الأمونيوم من تفاعل الأمونيا وكلوريد الهيدروجين بطريقتين :

الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية :





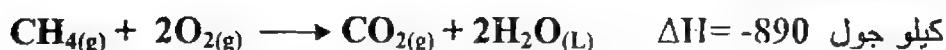
حسب قانون هيس وجد أن :

$$X + Y + = Z + r + S$$

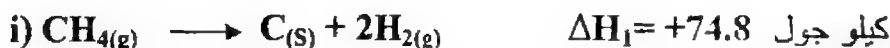
أي أن المجموع الجبري للتغير الحراري علي خطوتين يساوي تماماً المجموع الجبري للتغير الحراري علي ثلاث خطوات .

والمثال التالي لتوضيح قانون هيس عملياً هو عملية احتراق الميثان :

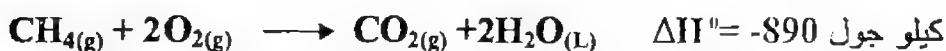
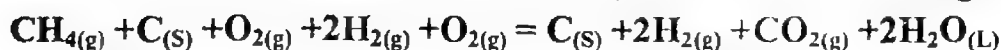
الطريقة الأولى :



الطريقة الثانية :



بجمع المعادلات الثلاث وكذلك قيم ΔH



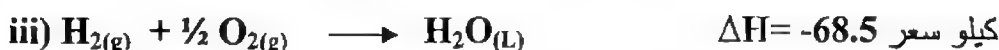
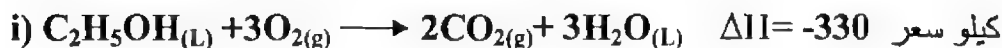
ونلاحظ أن التغير في المحتوى الحراري في الطريقة الأولى التي تمت علي خطوة واحدة يساوي تماماً الطريقة الثانية علي ثلاث خطوات ويساوي -890 كيلو جول .

مثال 9 :

إذا كانت حرارة احتراق الكحول الايثلي تساوي -330 كيلو سعر فاحسب حرارة تكوين الكحول الايثلي كما في المعادلة :

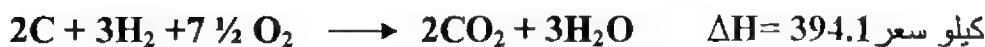


إذا علمت أن حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون هي 94.6 - كيلو سعر وحرارة تكوين الماء هي 68.5 - كيلو سعر مستعيناً بالمعادلات الآتية :



الحل :

بضرب المعادلة الثانية والثالثة في (3) ثم جمعها نجد أن :



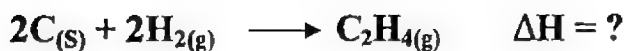
وبطرح المعادلة الأولى من المعادلة السابقة نجد أن :



حرارة تكوين الكحول الإيثيلي يساوي 64.1 كيلو سعر

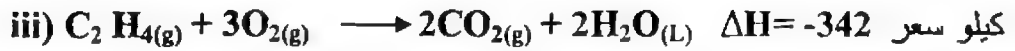
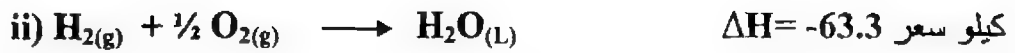
مثال 10 :

أوجد قيمة التغير في المحتوى الحراري للتفاعل الآتي



مستعيناً بالمعادلات الآتية :



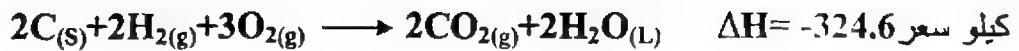


الحل :

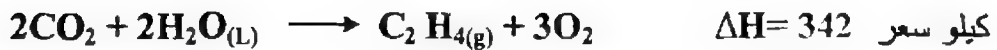
بضرب كل من المعادلة الأولى والثانية في (2) :



بالجمع نجد أن



بقالب المعادلة الثالثة في المعطيات نجد أن :

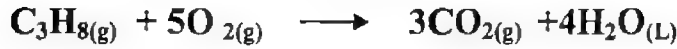


وبالطرح نحصل على



" أمثلة محلولة "

مثال 1:- أوجد حرارة التفاعل التالي عند حجم ثابت إذا تم عند 298 K وعند ثبوت الضغط والتفاعل هو :



علماً بأن التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH^0 يساوي $-2200 \text{ KJ mol}^{-1}$

الحل :

يمكن التعبير عن كمية الحرارة كما يلي :

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + P\Delta V$$

حيث ΔH^0 ، ΔE^0 عبارة عن حرارتي التفاعل عند حجم ثابت وضغط ثابت .
وبفرض أن الغازات الموجودة في التفاعل غازات مثالية .

$$\Delta H^0 = \Delta E^0 + \Delta nRT$$

$$\Delta n = 3 - (5+1) = -3$$

وعلي ذلك فإن ΔE^0 يمكن الحصول عليها من المعادلة التالية :

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 + \Delta nRT$$

$$-2200 \times 10^3 = \Delta E^0 + (-3) \times 8.314 \times 298$$

$$\Delta E^0 = -2196 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 2 :- إذا علمت أن حرارة تكوين الميثان ، ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء هي كما يلي $-76.24 \text{ KJ mol}^{-1}$ & $-394.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ & $-241.61 \text{ KJ mol}^{-1}$.
فاحسب

ΔH^0 المتكونة من إحتراق متر مكعب من غاز الميثان عند درجة حرارة 273.16 K وضغط واحد جو . حسب المعادلة التالية :



الحل :

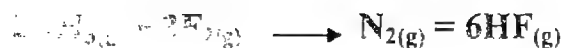
بناءً على قانون هيس فإن حرارة الإحتراق القياسية هي مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد الناتجة ناقص مجموع حرارة التكوين القياسية للمواد المتفاعلة أي أن

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2 (\Delta H^0_f)_{\text{H}_2\text{O}} + (\Delta H^0_f)_{\text{CO}_2} - (\Delta H^0_f)_{\text{CH}_4} \\ &= 2 \times (-241.61) + (-394.8) - (-76.24) \\ &= -2 \times 241.61 - 394.8 + 76.24 \\ &= -801.78 \text{ KJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

ولما كان المتر المكعب الواحد من غاز الميثان يحتوي على $1000/22.4$ مول . فإن حرارة الإحتراق القياسية للمتر المكعب الواحد لهذا الغاز تصبح :

$$(1000/22.4) \times 801.78 = 35.79 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 3 :- إذا كانت حرارة التكوين الرئيسية لغاز الأمونيا عند 298 K تساوي -46 KJ mol^{-1} ، وحرارة التكوين الرئيسية لغاز فلوريد الهيدروجين عند 298 K تساوي -271 KJ mol^{-1} فاحسب مقدار التغير في المحتوى الحراري القياسي ΔH للتفاعل التالي :



الحل :

التغير في المحتوى الحراري القياسي = مجموع حرارة التكوين للمواد الناتجة -
مجموع حرارة التكوين للمواد الداخلة .

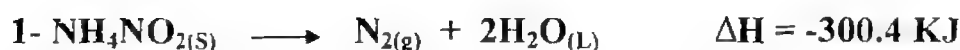
$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_f (\text{products}) - \sum \Delta H^0_f (\text{reactants})$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{f(\text{N}_2)} + 6 \Delta H^0_{f(\text{HF})} - 2 \Delta H^0_{f(\text{NH}_3)} - \Delta H^0_{f(\text{F}_2)}$$

$$\Delta H^0(298\text{K}) = 0 + 6 \times (-271) - 2(-46) - 3 \times 0$$

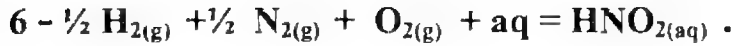
$$\Delta H^0(298\text{K}) = -1554 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 4 :- المعادلات الآتية تمت عند 298.1K . أوجد منها مقدار حرارة التكوين
لحامض النيتروز المائي وذلك عند ثبوت الضغط وعند ثبوت الحجم :



الحل :

عند جمع المعادلة 2 مع المعادلة 5 ونطرح منهما مجموع المعادلتين 1 و 4 ثم
حاصل قسمة المعادلة 3 علي 2 لنحصل علي معادلة التفاعل المطلوب وهي :



$$\Delta H = -569.2 + 19.88 - (-300.4 - 30.08 - \frac{170.8}{2})$$

$$= -569.2 + 19.88 + 423.88 = -125.44 \text{ KJ mol}^{-1}$$

ثانياً عند ثبوت الضغط والحجم علي التوالي يمكن ايجاد ΔE من المعادلة :

$$\Delta H + \Delta E + P \Delta V = \Delta E + \Delta nRT$$

$$-152.44 \times 10^3 = \Delta E + 0 - (\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1 + 0) 8.314 \times 298.16 .$$

$$\Delta E = -125.44 \times 10^3 + 4957.8 = -120.48 \text{ KJ mol}^{-1}$$

مثال 5 :- من التفاعل التالي



نجد أن كلوريد الإيثيل يحترق وينتج عن ذلك كمية من الحرارة مقدارها 5139.73 KJ فإذا علمت أن حرارة إحتراق غاز الإيثان هي -1425.38 KJ لكل مول . وحرارة تكوين غاز كلوريد الهيدروجين تساوي -87.78 KJ لكل مول . وحرارة تكوين بخار الماء تساوي 241.6 KJ لكل مول . فاحسب قيمة ΔH عند 398 K إذا كانت ΔC_p تساوي -41.8 JK^{-1}

الحل :

$$\Delta H_{398} = \Delta H_{398} + \Delta C_p \times \Delta T$$

$$\Delta H_{398} = -5139.73 + (10 \times 100) / 1000$$

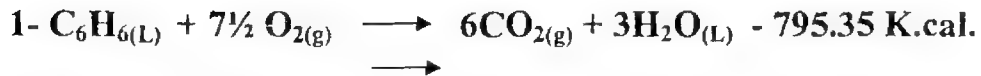
$$= -5140.73 \text{ KJ} .$$

مثال 6 : - إحسب حرارة التكوين للبنزين من الإستيلين عند 25°C طبقاً للمعادلة التالية :

$3\text{C}_2\text{H}_{2(g)} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{6(l)}$. إذا علمت أن حرارة الإحتراق 2 مول من البنزين والإستيلين هي -1580.700 و 620.100 سعر علي الترتيب .

الحل :

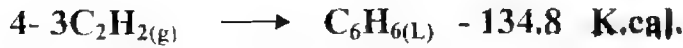
يمكن كتابة معادلة إحتراق كل من البنزين والإستيلين كما بالمعادلتين :



بضرب المعادلة 2 في 3 نحصل علي :



وبطرح المعادلة 3 من المعادلة 1 نحصل علي :



مثال 7 :- إحسب حرارة تكوين الميثان من عناصره إذا علمت أن حرارة إحتراق كل من الميثان والهيدروجين والكربون تساوي 211.93 & 136.42 & 96.9 كيلو سعر علي التوالي كما بالمعادلات الآتية :



الحل:

يتكون الميثان من الكربون والهيدروجين كما يلي :



ولإيجاد كمية الحرارة الناتجة من تكوين الميثان نجمع المعادلة 2 و 3 نحصل علي :



وبطرح المعادلة 1 من المعادلة 5 نحصل علي :



ومن هذه المعادلة نستنتج أن :



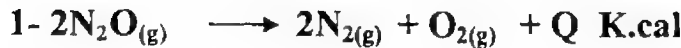
أي أن حرارة تكوين الميثان تساوي 21.45 كيلو سعر .

مثال 8:- إحسب حرارة تكوين أكسيد النيتروز N_2O من المعادلة :



علماً بأن حرارة تكوين غاز ثاني أوكسيد الكربون تساوي 94 كيلو سعر/ مول .

الحل:



وبجمع الحرارة الناتجة من المعادلتين نحصل على التغير الكلي للتفاعل :

$$Q \text{ K.cal} + 94 \text{ K.cal} = 133 \text{ K.cal}$$

ومن هذا نستنتج أن $Q = 39 \text{ K. cal}$ وهذه الكمية تتكون من 2 مول من أكسيد النيتروز . وعلى ذلك فإن حرارة تكون أكسيد النيتروز $= -39/2 = -19.5$ كيلو سعر.

" الاسئلة "

- 1- عرف ما يلي :
- أ- حرارة التكوين
ب- حرارة التخفيف
ج- حرارة التعادل
د- حرارة تكوين الأيونات في المحلول
هـ- حرارة الاحتراق
- 2- أستنتج مع الشرح معادلة كيرشوف بين درجتَي حرارة T_2 , T_1
- 3- أذكر قانون هيس مع ذكر أمثلة عليه .
- 4- إذا كانت حرارة الاحتراق لغاز أول أكسيد الكربون عند $300K$ تساوي $284.3KJ.mol^{-1}$ فما هي حرارة الاحتراق لهذا الغاز عند $600K$. إذا علمت أن السعة الحرارية لكل من أول أكسيد الكربون والأكسجين وثاني أكسيد الكربون محسوبة جميعها بالوحدات $JK^{-1} mol^{-1}$ طبقاً للمعادلات :

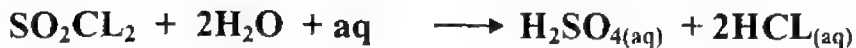
$$C_p (CO) = 27.2 + 0.0042 T$$

$$C_p (O_2) = 27.2 + 0.0042 T$$

$$C_p (CO_2) = 29.29 + 0.0297 T - 7.78 \times 10^{-6} T^2$$

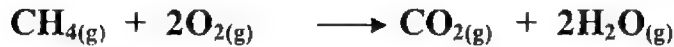
حيث T هي درجة الحرارة المطلقة

- 5- احسب مقدار التغير في المحتوى الحراري للتفاعل التالي :



إذا علمت أن قيمة ΔH لكل من H_2O , $H_2SO_{4(aq)}$, $HCL_{(aq)}$, SO_2CL_2 هي كما يلي بالكيلو جول لكل مول : -375.7 & -164.4 & -878.6 & -286.2 علي الترتيب .

6- إحسب قيمة التغير الحراري الناتج عند إحتراق غاز الميثان طبقاً للمعادلة :



إذا علمت أن حرارة تكوين كل من ثاني أكسيد الكربون وبخار الماء والميثان هي 94 كيلوسعر/مول & 57.8 كيلو سعر / مول & 17.9 كيلو سعر علي الترتيب .

7- إحسب كمية الحرارة الناتجة عند تحضير 300 جم من حمض الميثانفسفوريك من أندريد حمض الفوسفوريك P_2O_5 إذا علمت أن حرارة تكوين كل من أندريد حمض الفوسفوريك وحمض الميثانفسفوريك والماء هي 360 كيلو سعر/مول & 221.15 كيلو سعر/مول & 68.3 كيلو سعر/مول علي التوالي .

الباب الرابع الكيمياء الحركية

الباب الرابع

" الكيمياء الحركية "

Chemical Kinetics

مقدمة :

الكيمياء الحركية :-

هي فرع من الكيمياء الفيزيائية يختص بدراسة سرعة التفاعل والعوامل المؤثرة علي السرعة ، والتفسيرات المختلفة لكيفية حدوث التفاعل ، وتوضيح سرعة التفاعل بدلالة ميكانيكية التفاعل ، والحركية الكيميائية مكملة للديناميكية الحرارية في اعطاء معلومات يستفاد منها في معرفة طريقة وصول النظام الي حالة اتزان ، وكذلك الآلية التي يتحول بها النظام من مواد متفاعلة الي نواتج .

والنظام المستخدم لدراسة الحركية الكيميائية يكون في الغالب نظام مغلق ، لإمكانية الحفاظ فيه علي مواد التفاعل ، ولا تطرأ اية زيادة أو نقصان في المواد المتفاعلة لأسباب لا تتعلق بالتفاعل الكيميائي ، فالمواد المتفاعلة في الحالة السائلة داخل اناء التفاعل تمثل نظاماً مغلقاً ، كما أن المواد الغازية المتفاعلة في وعاء له حجم ثابت ايضاً نظام مغلق ، إذ أن التغير الوحيد في تراكيز المواد المتفاعلة يحدث من جراء التفاعل الذي يحدث بينها . أما النظام المفتوح أو ما يسمى بنظام الانسياب **Flow System** فان هناك تدفقاً مستمراً للمواد المتفاعلة ، وأن جزءاً من هذه المواد يترك اناء التفاعل مع نواتج التفاعل ، تمرر المواد المتفاعلة بسرعة معينة في أنبويه ساخنه أو مفاعل يضم عامل مساعد ، ويحدث عنده التفاعل الكيميائي بين المواد ، ويبقي جزء من المواد بحالة غير متفاعلة ، وهذا الجزء غير المتفاعل يترك اناء التفاعل (المفاعل) ، وأن نواتج التفاعل لا تبقي داخل المفاعل بل تتركه بسرعة معينة ومعها المواد المتفاعلة . والنظام المغلق **Closed System** أكثر شيوعاً في المعامل العلمية من النظام المفتوح كما وأن فائدته أكثر لأغراض القياسات الدقيقة للسرعة ، وللتفسيرات النظرية التي تبني علي النتائج المستخلصة .

سرعة التفاعل The Reaction Rate

يتغير تركيز المواد المتفاعلة في درجة حرارة معينة بمرور الزمن أثناء التفاعل الكيميائي ، وأن مقدار التغير الذي يحدث في التركيز في وحده الزمن هو مقياس لسرعة التفاعل .

وقد نقاس السرعة بدلالة التغير الذي يحدث في تركيز ناتج التفاعل الكيميائي في وحدة الزمن . وتوضح اشارة سالبة أو موجبة الي يسار المقدار المعبر عن سرعة التفاعل للتمييز فيما اذا كانت المادة المتفاعلة هي التي تعبر عن السرعة ، أم أن التعبير يتم بدلالة زيادة تركيز المادة الناتجة .

ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي :



أي أن السرعة بالنسبة لهذا التفاعل هي :

$$\frac{1}{a} \left(- \frac{d[A]}{dt} \right) = \frac{1}{b} \left(- \frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{g} \left(\frac{d[G]}{dt} \right) = \frac{1}{h} \left(\frac{d[H]}{dt} \right)$$

اذ يمكن التعبير عن سرعة التفاعل بالطرق المختلفة الآتية :

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} - d[A] / dt \\ - d[B] / dt \end{array} \right. \leftarrow \text{مواد متفاعلة} \\ & \left\{ \begin{array}{l} + d[G] / dt \\ + d[H] / dt \end{array} \right. \leftarrow \text{مواد ناتجة} \end{aligned}$$

ونظراً لاعتماد سرعة التفاعل علي درجة الحرارة . فانه لابد من تثبيت درجة الحرارة عند تعيين سرعة التفاعل . حيث أن معادلة سرعة التفاعل تستند علي ثبوت درجة الحرارة .

* ويمكن استخدام أي من التعبيرات الرياضية لتمثيل سرعة التفاعل السابق ، وتعبّر t عن الزمن ، $[]$ عن التركيز . أما استخدام المشتقة فانه ينجم من التغيرات المستمرة

التي تحدث في التركيز مع الزمن . كما وأن استخدام التركيز ، بدلاً من كمية المادة ، للتعبير عن التركيز يجعل السرعة من الخواص التي لا تعتمد علي حجم النظام المستعمل .

وعندما يراد تحديد القيمة العددية ل سرعة التفاعل ، يدخل عدد المولات التي تشملها معادلة التفاعل في حساب السرعة ، مثال ذلك : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ ولذا فان القيمة العددية للسرعة هي :

$$\frac{1}{2} d [\text{H}_2] / dt = d [\text{O}_2] / dt$$

* وإذا كانت x تعبر عن تركيز المتفاعل أو الناتج ، خلال الزمن t ، فإن dx / dt تعبر عن السرعة ، ويمكن استخدام متغيرات أخرى مثل الضغط أو الحجم أو زاوية الدوران بدلاً من التركيز في حساب السرعة ، علي اعتبار أن هذه المتغيرات ترتبط مباشرة وبصورة طردية بالتركيز .

* ويمكن استخدام الرمز c للدلالة علي التركيز بدلاً من القوسين $[]$ ، فيكون التعبير الرياضي عن سرعة التفاعل : $A + B = AB$ كما يلي :

$$\begin{aligned} & - d [\text{A}] / dt \quad \text{أو} \quad - dC_A / dt \quad \text{حيث } C_A \text{ هو تركيز المادة A في الزمن } t \\ & \text{أو} \quad - d [\text{B}] / dt \quad \text{أو} \quad - dC_B / dt \quad \text{حيث } C_B \text{ هو تركيز المادة B في الزمن} \\ & \text{أو} \quad d [\text{AB}] / dt \quad \text{أو} \quad dC_{AB} / dt \quad \text{حيث } C_{AB} \text{ هو تركيز المادة AB عند الزمن} \end{aligned}$$

* وعند استخدام a مول في اللتر من المادة المتفاعلة A أو b مول في اللتر من المادة المتفاعلة B ، يتكون x مول في اللتر من ناتج التفاعل AB خلال الزمن t ، ويصبح تركيز المادتين المتفاعلتين عند الزمن t مساوياً ل $(a-x)$ و $(b-x)$ مول في اللتر علي التوالي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل عند درجة حرارة ثابتة كما يلي :

$$- d [\text{A}] / dt \quad \text{أو} \quad - dC_A / dt \quad \text{أو} \quad - d (a-x) / dt$$

$$\begin{array}{ccc} -d(b-x)/dt & \text{أو} & -dC_B/dt \quad \text{أو} \quad -d[B]/dt \\ dx/dt & \text{أو} & +dC_{AB}/dt \quad \text{أو} \quad +d[AB]/dt \end{array}$$

رتبة التفاعل Order of the reaction

تعرف رتبة التفاعل الكيميائي بأنها "مجموع الأسس التي ترفع اليها تراكيزات المواد المتفاعلة في معادلة السرعة ، أو عدد الجزيئات أو الذرات التي تعتمد علي تراكيزها سرعة التفاعل ، أي إذا عبرنا عن سرعة تفاعل كيميائي كما يلي :

$$-dC_1/dt = KC_1^{n_1} C_2^{n_2} C_3^{n_3}$$

حيث C_1, C_2, C_3 التراكيز المولارية للمواد المتفاعلة ، $-dC_1/dt$ - سرعة التفاعل بدلالة تناقص تركيز إحدى المواد المتفاعلة مع الزمن . وتكون رتبة التفاعل (n) كما في المعادلة :

$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

وغالباً ما يبقى تركيز إحدى المواد المتفاعلة ثابتاً أثناء التفاعل أو يحدث عليه تغير طفيف بحيث يمكن اعتباره في حكم الثابت . يتم في مثل هذه الأحوال إدخال التراكيز الثابتة في ثابت سرعة التفاعل k ويقال للتفاعل عندئذ بأنه أنتحل مرتبة كاذبة (n) (Pseudo - n th order) ومثال ذلك تحول سكر اللقصب بفعل عوامل حفازة كالأحماض القوية ، حيث يعبر عن سرعة التفاعل كما يلي :

$$-d[S]/dt = k[S][H_2O][H^+]$$

حيث [S] تعبر عن تركيز سكر القصب و [H +] تركيز الحامض الذي يعمل كعامل حافز أما [H₂O] فيعبر عن تركيز الوسط الذي يجري فيه التفاعل . وكما هو مبين في معادلة السرعة نجد التفاعل من الرتبة الثالثة . لأن حاصل جمع أسس التراكيز هو ثلاثة . الا أن [H +] كعامل حافز يبقى ثابتاً ، وكذلك [H₂O] يظل ثابتاً لقلة ما يعانیه من تغير نتيجة التفاعل ولذا فإن التفاعل منتحل الرتبة الأولى .

(Pseudo – First Order) والأسس التي يعبر بها عن الرتبة تكون عادة أعداداً صحيحة موجبة ، وقد تكون أحياناً أعداداً كسرية أو تكون أعداداً سالبة ، ويعتمد هذا علي مدى تعقد التفاعل .

جزيئية التفاعل Molecularity

تعرف جزيئية التفاعل بأنها عدد الجزيئات الداخلة في الخطوة المؤدية للتفاعل . أي أن رتبة التفاعل تتشابه مع جزيئته . فالتفاعل الثنائي الجزيئية يكون عادة من الرتبة الثانية ، والتفاعل الثلاثي الجزيئية يكون من الرتبة الثالثة ولكن عكس هذه المفاهيم لا يكون في الغالب صحيح . وبما أن رتبة التفاعل يمكن أن تختلف عن جزيئته فإنه يجب التمييز بينهما ، وعلي هذا فإن التفاعلات تسمى أحادية الجزيئية أو ثنائية الجزيئية ، إذا كان عدد الجزيئات الداخلة في التفاعل هو جزيء واحد أو اثنين علي التوالي . أما رتبة التفاعل فتطلق علي العلاقة بين سرعة التفاعل وتركيز المواد المتفاعلة .

ثابت السرعة النوعي Specific Rate Constant

يسمى k في العلاقات السابقة بثبات السرعة **Rate Constant** ، أو ثابت السرعة النوعي ، وتعتمد وحداته علي وحدات العلاقة التالية :

$$[\text{conc.}]^{(1-n)} [\text{time}]^{-1}$$

حيث [conc.] يعبر عن التركيز و [time] عن الزمن . والوحدات التي يعبر عن التركيز تكون عادة المول في اللتر ، المول في المتر المكعب أو السنتمتر المكعب أو عدد الجزيئات في المتر المكعب ، أما وحدات الزمن فهي الثانية والدقيقة والساعة .
• وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى . فإن وحدة ثابت السرعة تعتمد عندئذ علي :

$$[\text{conc.}]^{(1-1)} [\text{time}]^{-1} = [\text{time}]^{-1}$$

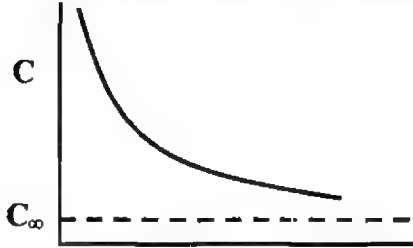
يتضح أن وحدة k هي مقلوب وحدة الزمن . ولا تدخل وحدة التركيز في وحدة ثابت السرعة .

• أما بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية فإن وحدة ثابت السرعة K تعتمد علي :

$$[\text{conc.}]^{(1-2)} [\text{time}]^{-1} = [\text{conc.}]^{(-1)} [\text{time}]^{-1}$$

وبذلك فإنها تعتمد علي مقلوب وحدتي التركيز والزمن .

• وتتغير سرعة التفاعل عادةً مع الزمن ، وعند تقدير السرعة في زمن معين فإنه



تغيير تركيز مادة متفاعلة مع الزمن

يفضل الإستعانة بالعلاقة البيانية التي تربط

المادة المتفاعلة بالزمن كما بالشكل (1) .

يلاحظ في الشكل أن انتركيز الابتدائي عند

الزمن صفر هو C_0 ويقل التركيز تدريجياً

مع الزمن مقترباً من قيمة متوازنة قريبة

من الصفر نرمز لها C_∞ . ونحصل علي السرعة عند أي زمن من إيجاد ميل المنحني

بالشكل (1) .

• وللتعبير عن سرعة التفاعل الكيميائي باستخدام علاقة رياضية فإننا نستخدم الصيغة

المبسطة التالية :

$$- dC / dt = kC^n \quad \dots\dots (1)$$

حيث C هو تركيز المادة المتفاعلة ، و n رتبة التفاعل ، وعند إيجاد قيمة ثابت

السرعة يؤخذ تكامل المعادلة (1) بإعتبار C_0 هو التركيز عند الزمن صفر ، و C

التركيز بعد مرور t من الزمن علي حدوث التفاعل :

$$- dC / C^n = k dt \quad \dots\dots (2)$$

$$- \int_{C_0}^C dC / C^n = k \int_0^t dt \quad \dots\dots (3)$$

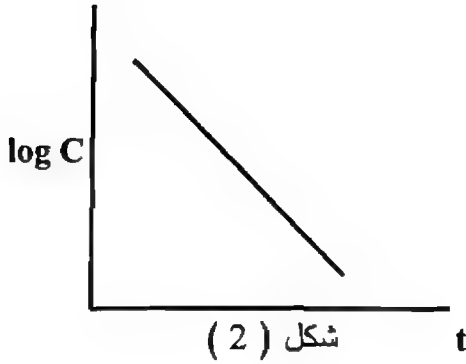
• بالنسبة لتفاعل الرتبة الأولي ، تكون $n = 1$

تصبح المعادلة (3) كما يلي :

$$\ln (C_0 / C) = kt \quad \dots\dots (4)$$

$$\ln C = \ln C_0 - kt \quad \dots\dots (5)$$

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \dots\dots (6) \quad \text{أو أن}$$



* وعند رسم العلاقة بين $\log C$ مقابل الزمن كما في الشكل (2) نجد أن ميل المستقيم الناتج يساوي $-k / 2.303$ ومنه يمكن حساب قيمة ثابت السرعة النوعي .

بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية ، تكون $n = 2$ وتكامل المعادلة (3) يؤدي الي :

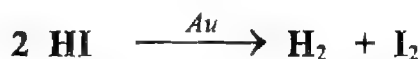
$$1 / C - 1 / C_0 = kt \quad \dots\dots (7)$$



والعلاقة الناتجة من رسم قيم $1 / C$ مقابل الزمن كما في شكل (3) لابد أن تكون خطية في تفاعل الرتبة الثانية ويكون ميل الخط المستقيم مساوياً 1. ويمكن حساب قيم متعددة لثابت السرعة k عند التعويض في المعادلة (7) بقيم C وقيم t المقابلة لها . وعند ذلك لابد أن تكون قيم t المحسوبة متشابهة أو متقاربة إلى حد كبير .

تفاعلات الرتبة صفر Zero – order Reactions

هي التفاعلات التي لا تعتمد فيها السرعة على تركيز المواد المتفاعلة ، ومن أمثلتها تحلل يوديد الأيدروجين على سطح كل من الذهب والموليبدنيوم عند تحلل الأمونيا كما يلي :



وعند الضغوط العالية للمواد المتفاعلة فإن سطح العامل الحافز والذي يحدث عليه التفاعل يتغطي تماماً بالجزيئات المتفاعلة ، وعلى هذا فإن الزيادة في ضغط (تركيز) الغاز لن يكون له أي تأثير على كمية المادة المتفاعلة على السطح أي أن تركيز المادة المتفاعلة لن يؤثر على السرعة ويصبح التفاعل من الرتبة صفر ، وبالنسبة لمادة متفاعلة A تكون معادلة التفاعل :

$$-dC_A / dt = kC_A^0 = k$$

وتفاعلات الرتبة صفر يلاحظ أن تركيز المادة المتفاعلة ثابتة بينما يزداد تركيز المادة الناتجة ويعبر عن سرعة الناتج كما يلي

$$dx / dt = k$$

تفاعلات الرتبة الأولى First order Reactions

نفرض أن التفاعل هو : $A \longrightarrow B$ ، وتتناسب سرعة التفاعل dx / dt مع تركيز المادة المتفاعلة A ، والذي يبلغ (a-x) في الزمن t ، على اعتبار a = التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة وقبل بدء التفاعل ، وباستخدام المعادلة :

$$dx / dt = k (a-x)^n \quad \dots\dots (1)$$

وبالنسبة لتفاعل الرتبة الأولى نحصل على :

$$dx / dt = k (a-x) \quad \dots\dots (2)$$

وينتج من تكامل هذه المعادلة :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots (3)$$

أو أن

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad \dots\dots (4)$$

وعند إستخدام C_0 بدلاً من a ، C بدلاً من $(a-x)$ تكون المعادلة :

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{C_0}{C} \quad \dots\dots (5)$$

وبإستخدام التركيز $a-x_1$ في الزمن t_1 و $a-x_2$ في الزمن t_2 تتحول المعادلة الي

$$k = \frac{2.303}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} \quad \dots\dots (6)$$

* وبفرض أن $t \frac{1}{2}$ تعبر عن الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أي عندما يختزل التركيز الي النصف ، فإن المقدار $(a-x)$ في الزمن $t \frac{1}{2}$ يساوي $\frac{a}{2}$ وتتحول معادلة الرتبة الأولى إلي :

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a/2} \quad \dots\dots (7)$$

$$t \frac{1}{2} = \frac{2.303}{k} \log 2 \quad \dots\dots (8)$$

$$t \frac{1}{2} = \frac{0.693}{k} \quad \dots\dots (9)$$

* يسمى المقدار $t \frac{1}{2}$ بعمر النصف ، وهو الزمن اللازم لتفاعل نصف المادة ، أو الزمن اللازم لاختزال تركيز المادة المتفاعلة الي النصف ، ويلاحظ من المعادلة الأخيرة أنه في حالة تفاعلات الرتبة الأولى فإن عمر النصف لا يعتمد علي تركيز المادة المتفاعلة .

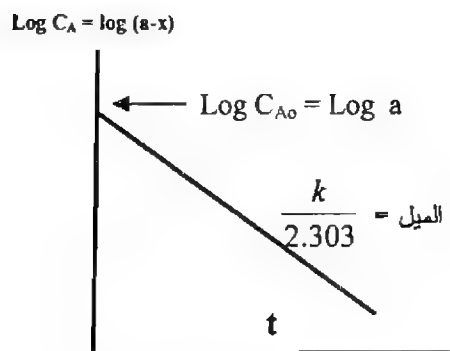
* ويستدل علي كون تفاعل ما من الرتبة الأولى بالوسائل الآتية :

(أ) ثبوت قيم k عند تعويض قيم مختلفة للتركيز $(a-x)$ وما يقابلها من الزمن

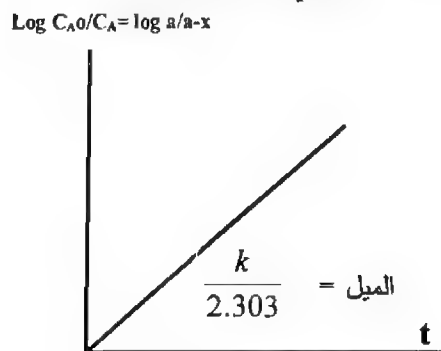
في المعادلة رقم (4) . شكل (4) ، (5) .

(ب) تكون علاقة قيم t بالقيم المختلفة لـ $\log a/a-x$ أو $\log (a-x)$ خطية وتساعد هذه العلاقة الخطية علي الحصول علي قيمة ثابت السرعة النوعي k وذلك من ميل المستقيم الناتج .

(جـ) يكون عمر النصف للتفاعل ($t \frac{1}{2}$) مقدار ثابتاً بغض النظر عن التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة .



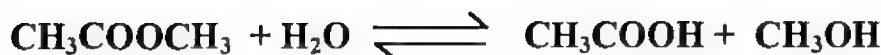
شكل (5)



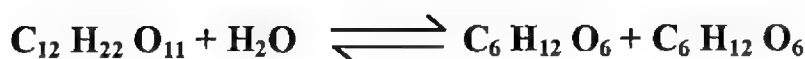
شكل (4)

* أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى :

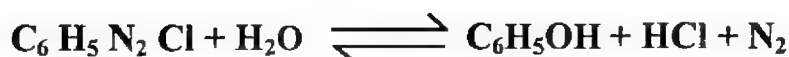
(1) تحلل خلال الميثيل



(2) تحلل سكر القصب



(3) تحلل كلوريد بنزين الدايزونيوم

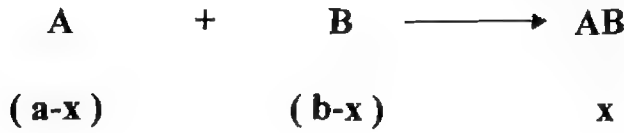


(4) التحلل الحراري للأزوايزوبربان



تفاعلات الرتبة الثانية :- Second order Reactions

نفرض أن التفاعل $A + B = AB$ وأن تركيز المادة المتفاعلة A هو a و b بالنسبة للمادة B ، فإننا نعبر عن مقدار التفاعل في t من الزمن بالمقدار x وهو يعبر عن مقدار ناتج التفاعل AB ، أي أن



ويعبر عن سرعة التفاعل باحدي الطرق التالية :

$$dx / dt \quad \text{أو} \quad - d (b-x) / dt \quad \text{أو} \quad - d (a-x) / dt$$

الحالة الأولى :-

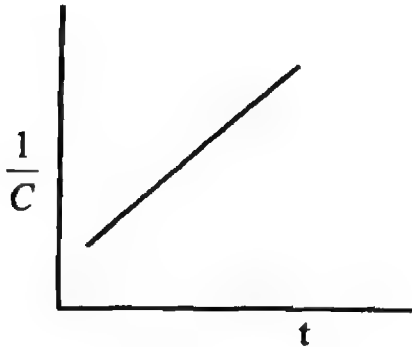
عندما تكون $a = b$ يكون $(a-x) = (b-x)$ أي

$$dx / dt = k (a-x)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

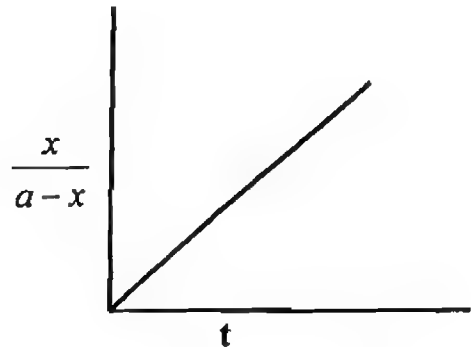
$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = x / a (a-x) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ونكون علاقة قيم $x / (a-x)$ بالزمن t خطية كما في الشكل (6) ، (7) ، وأن ميل المسقيم الناتج يساوي ak ، ومنه يمكن الحصول علي قيمة ثابت السرعة النوعي k



شكل (7)



شكل (6)

ويمكن حساب عمر النصف $t_{1/2}$ عند التعويض عن المقدار $(a-x)$ في المعادلة (3) بـ $a/2$ أي أن

$$t_{1/2} = 1 / ka$$

$$t_{1/2} a = 1 / k \quad \text{ثابت} \quad \text{أو أن}$$

وبلاحظ أن العمر النصف $t_{1/2}$ بالنسبة لتفاعل الرتبة الثانية يعتمد علي قيمة k بالاضافة الي التركيز الابتدائي a .

الحالة الثانية :-

عندما تكون $b \neq a$ فتكون سرعة التفاعل :

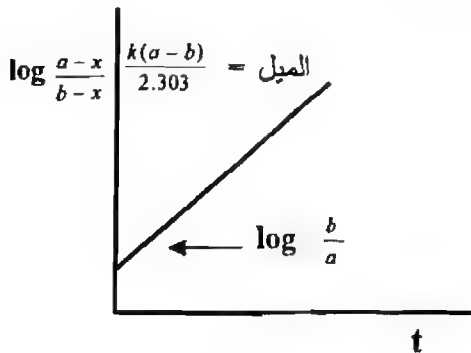
$$dx / dt = k (a-x) (b-x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = k \int_0^t dt \quad \dots\dots\dots (2)$$

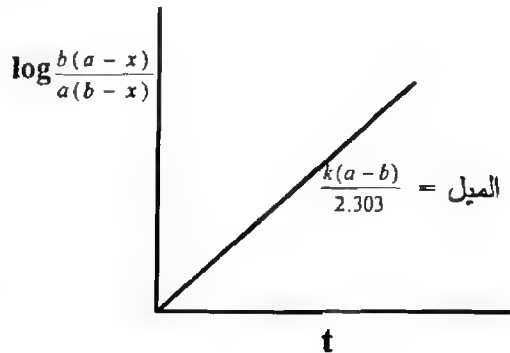
$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$t = \frac{2.303}{k(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad \dots\dots\dots (4) \quad \text{أو أن}$$

والشكل (8)، (9) يعبران عن تطبيق معادلة الرتبة الثانية ، وعند رسم $\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$ مقابل t يصبح ميل المستقيم الناتج مساوياً $\frac{k(a-b)}{2.303}$

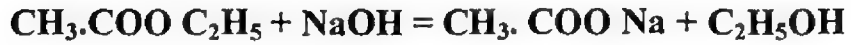


شكل (9)



شكل (8)

* ومن الأمثلة علي تفاعلات الرتبة الثانية عملية التصبن لخلات الأيثل



حيث تتوقف سرعة التفاعل علي تركيز كل من خلال الأيثل وهيدروكسيد الصوديوم .

تفاعلات الرتبة الثالثة :- Third order Reactions

ومثال ذلك التفاعل $A + B + C = D$ وبفرض أن التراكيز الابتدائية a, b, c

مول في اللتر للمواد المتفاعلة ، وأن x مول في اللتر يعبر عن تركيز ناتج التفاعل في الزمن t .

الحالة الأولى :

عندما تكون $a \neq b \neq c$

$$dx / dt = k (a-x) (b-x) (c-x) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)(b-x)(c-x) \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \frac{a}{a-x} + \frac{1}{(b-b)(b-c)} \ln \frac{b}{b-x} + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \frac{c}{c-x} \quad \dots\dots\dots (3)$$

الحالة الثانية :

عندما تكون $a \neq b = c$

$$dx / dt = k (a-x) (b-x)^2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)(b-x)^2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$kt = \frac{1}{(2b-x)} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-2x)}{a(b-x)} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

* والتفاعلات التي تخضع لهذه المعادلة كثيرة منها :



الحالة الثالثة :

عندما تكون $a = b = c$

$$dx / dt = k (a-x)^3$$

$$k \int_0^t dt = \int_0^x dx / (a-x)^3$$

$$kt = \left(\frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \right)$$

وتكون فترة عمر النصف بالنسبة لهذه الحالة

$$t_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}$$

$$t_{1/2} a^2 = \frac{3}{2k} = \text{ثابت}$$

وبلاحظ أن عمر النصف يعتمد علي ثابت السرعة k وعلي مربع التركيز الابتدائي .

إيجاد رتبة التفاعل :-

(1) طريقة المحاولة : Trial Method

(أ) التحقق من ثبوت قيم ثابت السرعة k عند التعويض عن قيم a و $(a-x)$ في معادلة السرعة المناسبة . فإذا كانت قيم k متشابهة أو متقاربة جداً عند التعويض في معادلة الرتبة الأولى . فإنه يستدل بأن التفاعل من الرتبة الأولى . أما إذا كانت قيم k مختلفة فنحاول التعويض في معادلة الرتبة الثانية . ويستدل من ثبوت قيم

k علي أن التفاعل من الرتبة الثانية ، وهكذا للرتبة الثالثة .

(ب) يمكن الاستدلال علي رتبة التفاعل من العلاقة البيانية بين $\log C$ أي $\log(a-x)$ مقابل الزمن t حيث تكون خطية في حالة تفاعل الرتبة الأولى . وإذا لم يكن نرسم العلاقة بين $x / (a-x)$ مقابل الزمن t فـ n كانت خطية .. تدل علي أن التفاعل من الرتبة الثانية .

(2) الطريقة التفاضلية The Differential Method

من شكل (10) نجد أن الميل في النقطة الأولى المقابل للتركيز C_1 هو $-dC_1 / dt$ والميل في النقطة الثانية المقابل للتركيز C_2 هو $-dC_2 / dt$

* وبفرض أن رتبة التفاعل هي n .

فالعلاقة التي تربط بين الميل (سرعة

التفاعل) والتركيز عند ذلك الميل هي :

$$-dC_1 / dt = kC_1^n \dots (a)$$

$$-dC_2 / dt = kC_2^n \dots (b)$$

وبقسمة المعادلتين نحصل علي :

$$\frac{(-dC_1 / dt)}{(-dC_2 / dt)} = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^n \dots (1)$$

ومن هذه المعادلة نحصل علي n بعد إدخال قيمتي كل من الميل والتركيز فيها .

(3) طريقة التكامل (Method of Integration)

إذا كانت سرعة التفاعل تعتمد علي تركيزات المواد المتفاعلة كما في المعادلة العامة :

$$\text{السرعة (Rate)} = k C_A^x \cdot C_B^y \cdot C_C^z$$

فانه من الممكن اجراء التكامل لهذه المعادلة والحصول علي أحدي المعادلات الحركية المذكورة سابقاً ، وذلك حسب نوع التفاعل . وتقارن هذه المعادلات التكاملية مع النتائج لتحديد أي من هذه المعادلات تنطبق تماماً مع النتائج العملية . كما يلي :

* نفرض أن التفاعل : $A + B \longrightarrow C$

تكون المعادلة الحركية لهذا التفاعل هي :

$$-dC_A/dt = kC_A^x \cdot C_B^y$$

الزمن بالدقائق time minutes	C_A	C_B	k					
			$x=0$ $y=0$	$x=1$ $y=0$ ($\times 10^3$)	$x=0$ $y=1$ ($\times 10^3$)	$x=2$ $y=0$ ($\times 10^4$)	$x=0$ $y=2$ ($\times 10^3$)	$x=1$ $y=1$ ($\times 10^3$)
0	22.55	11.53	-	-	-	-	-	-
30	17.54	6.52	0.167	8.39	19.00	4.21	2.22	0.963
63	14.96	3.94	0.121	6.5	17.05	3.57	2.65	0.960

يتضح من الجدول السابق أن القيم الثابتة لسرعة (ثابت السرعة) في حالة $x = 1$ و $y = 1$ أي أن التفاعل ثنائي الرتبة .

(4) طريقة فترة عمر النصف Method of Half – life

كما سبق معرفته من التغيرات المختلفة لقيمة $t_{1/2}$. إذا كانت كمية هذه القيمة تتناسب طردياً مع التركيز الأولي فإن التفاعل يكون من الرتبة صفر - وإذا كانت لا تعتمد علي التركيز الأولي فإن التفاعل يكون من الرتبة الأولي - أما إذا كانت تتناسب عكسياً مع التركيز الأولي أو عكسياً مع مربع التركيز الأولي فإن التفاعل يكون ثنائي أو ثلاثي الرتبة أي :

رتبة التفاعل	0	1	2	3
فترة عمر النصف $t_{1/2}$	$\frac{a}{2k}$	$\frac{0.69}{k}$	$\frac{1}{ka}$	$\frac{3}{2ka^2}$

وعلي هذا فانه من الممكن كتابة المعادلة العامة كما يلي :

$$t^{1/2} \propto \frac{1}{a^{n-1}}$$

فاذا كان التركيز الأولي في تجربتين مختلفتين هو a_1 ، a_2 والفترات المقابلة لعمر النصف هي $t^{1/2}$ ، $t'^{1/2}$ فانه يمكن كتابة :

$$\frac{t^{1/2}}{t'^{1/2}} = \left(\frac{a_2}{a_1} \right)^{n-1}$$

$$n = 1 + \frac{\log t^{1/2} - \log t'^{1/2}}{\log a_2 - \log a_1}$$

(5) طريقة العزل Method of Isolation

إذا كانت المعادلة الحركية للتفاعل تتضمن أكثر من تركيز واحد فإنه من الممكن عزل واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة وذلك بإستعمال زيادة من تركيزه . وفي هذه الحالة فإن المادة الموجودة بتركيز كبير سوف تظل ثابتة طول التفاعل وعلي هذا فإن الرتبة الكلية للتفاعل سوف تقل . فمثلاً في التفاعل التالي :



تكون معادلة السرعة كالآتي :

$$dx / dt = kC_A^{n_1} \cdot C_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

إذا ثبت تركيز مادتين ، مثلاً B ، C بإستعمال زيادة كبيرة منهما فإن كل من $C_B^{n_2}$ ، $C_C^{n_3}$ تظل ثابتة طول التفاعل وبالتالي تندمج في ثابت السرعة لتعطي ثابتاً جديداً k :

$$k' = kC_B^{n_2} \cdot C_C^{n_3}$$

$$dx / dt = k C_A^{n_1} \quad \text{أي أن}$$

بمعني هذا أن العملية من الرتبة n_1 . ويمكن تعيين قيمة n_1 بإحدى الطرق السابقة . وبتكرار هذه الطريقة يمكن الحصول علي قيمة كل من الرتب n_2 ، n_3 وتكون الرتبة الكلية للتفاعل كالآتي :

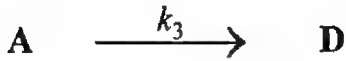
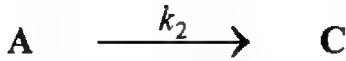
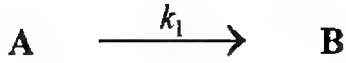
$$n = n_1 + n_2 + n_3$$

التفاعلات المعقدة Complex Reactions

إن أغلب التفاعلات التي نراها لا تتم في مرحلة واحدة ، ولكن لها ميكانيكية تتضمن عدة عمليات أولية تسمى خطوات التفاعل . ويطلق علي هذه التفاعلات أنها معقدة . فإذا اشتملت ميكانيكية تفاعل ما علي تفاعلين يجريان علي إنفراد أو بالمشاركة ، فإن التفاعل الناتج يسمى بتفاعلات متوازية **Parallel Reactions** أو تفاعلات جانبية **Side Reactions** وإذا اشتملت علي سلسلة من الخطوات فإن التفاعل يسمى بتفاعلات متعاقبة **Consecutive Reactions** ، وغير ذلك فيما يلي :

(1) التفاعلات المتوازية Parallel Reactions

نفرض أن :



وبفرض أن A_0 هي التركيز المبدئي للمادة المتفاعلة .

$$dA / dt = k_1 A + k_2 A + k_3 A$$

$$dA / dt = (k_1 + k_2 + k_3) A$$
$$= k A$$

$$k = k_1 + k_2 + k_3 \quad \text{حيث أن}$$

$$\ln (A_0 / A) = kt \quad \text{وأن}$$

$$A = A_0 e^{-Kt} \quad \text{أو أن}$$

$$dB / dt = k_1 A = k_1 A_0 e^{-Kt}$$

$$[B] = \frac{-k_1 A_0}{k_1} e^{-kt} + \text{ثابت}$$

وبإجراء تكامل بين A ، A_0 عند $t = 0$ نحصل علي :

$$[B] = [B]_0 + (k_1 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

$$[C] = [C]_0 + (k_2 A_0 / k) (1 - e^{-kt}) \quad \text{وكذلك}$$

$$[D] = [D]_0 + (k_3 A_0 / k) (1 - e^{-kt})$$

فإذا كانت $[D]_0 = [C]_0 = [B]_0 = \text{صفر}$ فالمعادلات تصبح :

$$[C] / [B] = k_2 / k_1, \quad [D] / [B] = k_3 / k_1$$

$$[B] : [C] : [D] = k_1 : k_2 : k_3 \quad \text{أو أن}$$

Consecutive Reactions (2) التفاعلات المتتالية

ومنها تفاعلات الرتبة الأولى



ومنها تفاعلات : التحلل المائي - سلاسل النشاط الإشعاعي - تفاعل برمنجنات البوتاسيوم مع كبريتات المنجنيز وحامض الأكمساليك .

$$-dA / dt = -k_1 A \quad \dots\dots (1) \quad \text{أي أن :}$$

$$dB / dt = -k_1 A - k_2 B \quad \dots\dots (2)$$

$$dC / dt = -k_2 B \quad \dots\dots (3)$$

ومن حل المعادلة (1) نحصل علي

$$A = A_0 e^{-k_1 t} \quad \dots\dots (4)$$

وبالتعويض بهذه العلاقة في المعادلة (2) نجد أن :

$$dB / dt = k_1 A_0 e^{-k_1 t} - k_2 B$$

وبتكامل هذه المعادلة وعلى فرض أن $B_0 = \text{صفر}$ نجد أن

$$B = \frac{A_0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \dots\dots (5)$$

وبجمع المعادلات (1) ، (2) ، (3) ينتج أن

$$(dA / dt) + (dB / dt) + (dC / dt) = 0$$

وبفرض أن التفاعل يبدأ فقط بـ A_0 فإن

$$A + B + C = A_0$$

$$C = A_0 - A - B \quad \dots\dots (6)$$

وبالتعويض عن قيمة A من العلاقة (4) وعن B من العلاقة (5) في العلاقة (6) نجد أن :

$$C A_0 \left(1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right) \dots\dots (7)$$

(3) التفاعلات العكسية Reversible Reactions

التفاعلات العكسية من الرتبة الأولى :



$$-dA/dt = kA - k'B \quad \dots\dots (1)$$

فإذا احتوي التفاعل في البداية على A فقط فإن :

$$A - A = B \quad \dots\dots (2)$$

وبالتعويض في العلاقة (1) نحصل على :

$$-dA/dt = (k - k')A - kA \quad \dots\dots (3)$$

وبتكامل المعادلة السابقة نجد أن :

$$\ln \frac{kA_0}{(k + k') A + k' A_0} = (k + k') t \quad \dots\dots (4)$$

وعند حدوث الاتزان نجد أن

ويكون :

$$kAe = k' Be = k' (A_0 - A) \quad \dots\dots (5)$$

وبفرض أن (e) على يمين التركيز A أو B يدل على التركيز عند الاتزان .

وباعادة ترتيب العلاقة (5) نحصل على :

$$Ae = \frac{k'}{k + k'} A_0$$

وبالتعويض عن قيمة Ae في المعادلة (4) نحصل على :

$$\ln \left(\frac{A_0 - Ae}{A - Ae} \right) = (k + k') t$$

وهذه المعادلة تشبه معادلة الرتبة الأولى علي أساس أن $k + k'$ تساوي ثابت السرعة .

(4) التفاعلات المتسلسلة Chain Reactions

تتميز التفاعلات المتسلسلة بأن تنشيط أي جسيم لا يؤدي فقط الي اشتراك هذا الجسيم في التفاعل ولكن يؤدي الي اشتراك جسيمات أخرى كثيرة في التفاعل . وفي هذه التفاعلات تتفاعل الجزيئات الابتدائية مع الجسيمات المنشطة ، لكي تعطي خلال سلسلة من الخطوات المتوسطة النواتج النهائية وبعض الجسيمات المنشطة . ومثال ذلك



وتتميز فيه الخطوات التالية :

- (1) الشروع (Initiation) ، وتتمثل بالخطوة (a) .
- (2) الانتشار (Propagation) ، وتتمثل بالخطوة (b) ، (c) .
- (3) الانتهاء (Termination) ، وتتمثل بالخطوة (d) ، (e) .

وهناك عدة طرق لخلق السلسلة أو الشروع منها :

(أ) الطاقة الحرارية .

(ب) الطاقة الضوئية الكيميائية : وجد في التفاعل الضوئي الكيميائي بين الهيدروجين

والكلور . أن كل كم من الطاقة الممتصة لا يؤدي الي تفاعل جزيء واحد فقط بل

عدة جزيئات منهما .

(جـ) إدخال أبخرة فلزية .

(د) تكوين الشقوق الحرة .

ويمكن إنهاء السلاسل ، اذا أوقفت أو كسرت احدي الحلقات ، أو اذا استهلاك

الجسيمات وذلك بإحدى الطرق :

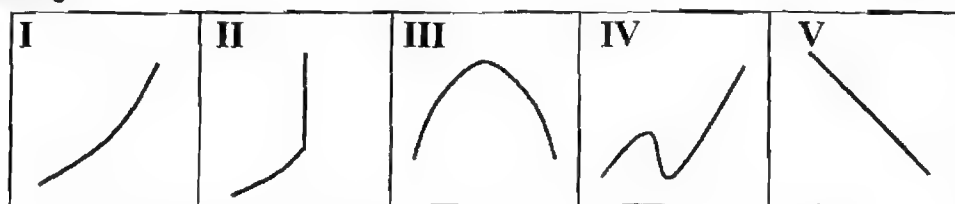
(1) تأثير الجدار : للذرات أو الشقوق الحرة قابلية كبيرة للاتحاد مع بعضها عند الجار ويمثل هذا بخطوات الانهاء .

(2) وجود الموانع : اذ يمكن انهاء السلاسل بوجود بعض المواد الصلبة الخاملة كالألياف الزجاج أو ذرات التراب مثلاً ، وتعتبر هذه الظاهرة دليل قوي علي حدوث التفاعل المتسلسل .

تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل :

وجد عملياً أن الزيادة في درجة الحرارة غالباً تزيد من سرعة التفاعل دون تغير في رتبة التفاعل .

سرعة التفاعل



درجة الحرارة

شكل (11)

والشكل (11) يوضح التأثيرات المختلفة لدرجة الحرارة علي سرعة التفاعل ، ويمكن تفسير هذه الأشكال كما يلي :

(I) وهذا الشكل هو الشائع ، وتسمى هذه العلاقة بمعادلة أرهنيوس ، حيث أنه بزيادة درجة حرارة تفاعل كيميائي بمقدار 10 درجات مئوية تؤدي الي زيادة في سرعة التفاعل الي الضعف أو الي ثلاثة أمثال ما كانت عليها .

(II) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الانفجار . ونري أن الزيادة العمودية في سرعة التفاعل تكون نتيجة لحدوث الانفجار في درجة الحرق ، وهذه الحالة عكس أرهنيوس .

(III) وهذا الشكل خاص بتفاعلات الهدرجة الحفزية وكذلك في تفاعلات الأنزيمات.

(IV) وهذا الشكل خاص بتفاعلات أكسدة الكربون الخاصة .

(V) وهذا الشكل يكون في تفاعل أكسيد النيتريك مع الأكسجين ، وأيضاً عكس أرهنيوس .

ولقد وجد أن علاقة لوغاريتم ثابت التفاعل $\log k$ مع مقلوب درجة الحرارة المطلقة $1/T$ علاقة خطية ، وأن للمستقيم الناتج ميل سالب . والعلاقة البيانية هذه تكافئ معادلة أرهنيوس التالية :

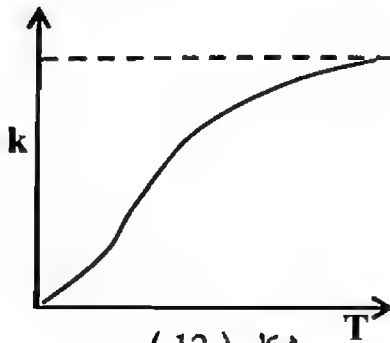
$$d \ln k / dt = E_a / RT^2 \quad \dots\dots (1)$$

حيث E_a هي طاقة تنشيط أرهنيوس . وبفرض أن تكون ثابتة ولا تتأثر بالتغير في درجة الحرارة . وبتكامل المعادلة نحصل علي :

$$\ln k = -E_a / RT + \dots\dots (2)$$

أو أن :

$$k = Z e^{-E_a / RT} \quad \dots\dots (3)$$



شكل (12)

* وعند رسم العلاقة بين قيم ثابتت السرعة k مع درجة الحرارة T نجد أن قيم k تزداد تدريجياً ثم زيادة كبيرة . ثم تبدأ الزيادة في النقصان حتي تقترب قيم k من الخط المنقط الأفقي .

* ونجد أن العامل Z يعتمد هو الآخر علي درجة الحرارة ، وبذا فإن من الأنسب كتابة المعادلة كما يلي :

$$k = AT^n e^{-E/RT} \quad \dots\dots (4)$$

وأن :

$$\ln k = -E / RT + n \ln T + \ln A \quad \dots\dots (5)$$

حيث A ثابت ، والقوة n تكتسب قيمة مختلفة حسب نوع التفاعل .

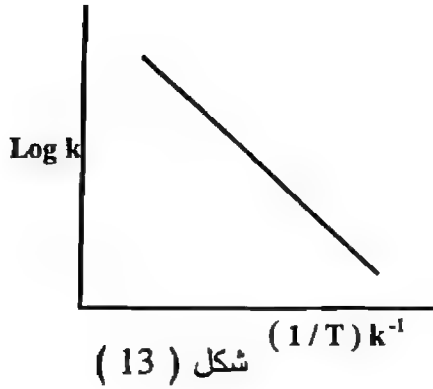
* ويمكن إيجاد العلاقة بين E_a , E . وذلك بتفاضل المعادلة (5) بالنسبة الي درجة T . علي فرض أن E مقداراً ثابتاً ، ومن ثم ربط العلاقة الناتجة بتلك الموجودة في المعادلة (1) حيث نحصل علي :

$$E / RT^2 + n / T = E_a / RT^2 \quad \dots\dots (6)$$

وبذا يكون

$$E = E_a - nRT \quad (7) \quad \dots\dots$$

فالفارق بين E , E_a هو المقدار nRT



* وعند تطبيق المعادلة (5) علي تفاعل ما عندما تكون $n = 0$ ، فان العلاقة بين قيم $\text{Log } k$ مع $1/T$ تكون عادة خط مستقيم ويمكن من هذه العلاقة الحصول علي قيمة كل من طاقة التنشيط E والثابت A والذي يسمى بالعامل السابق للمقدار الأسّي **Pre-exponential factor**

كما يلاحظ مثل هذا السلوك مع التفاعل الذي يتم في الحالة المتجانسة والغير متجانسة في وقت واحد . والتفاعل المتجانس يتم بطاقة تنشيط عالية وهي عادة تتم في درجات حرارة عالية ، أما التفاعل غير المتجانس فإنه يتم بطاقة تنشيط صغيرة ، ويتم عند درجات حرارة منخفضة .

تفسير سرعة التفاعل الكيميائي

أولاً : نظرية التصادم Collision Theory

حسب هذه النظرية نجد أن التفاعل يحدث نتيجة لتصادم الجزيئات المتفاعلة مع بعضها وتبعاً لذلك فإن سرعة التفاعل تتناسب مع عدد التصادمات في وحدة الزمن . ونجد أن التفاعل : $A + B \longrightarrow \text{ناتج}$ وعند تقدير سرعة هذا التفاعل لابد من حساب عدد التصادمات التي تحدث في وحدة الحجم التي تضم n_A من جزيئات المادة A و n_B من جزيئات المادة المتفاعلة B . ومن المعروف أن نظرية التصادم تستخدم عادة لتفسير التفاعلات الغازية . وقد سبق معرفة عدد التصادمات Z_{II} التي تحدث في السم³ بإستخدام العلاقة :

$$Z_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi 6^2 U' (n)^2$$

حيث n عدد الجزيئات في السم³ ، U معدل السرعة ، σ قطر الجزيئ . وللتبسيط نفرض أن A ، B لهما نفس الوزن الجزيئي والقطر الجزيئي . وبذا يمكن حساب عدد التصادمات في السم³ كما يلي :

$$Z_{II} = \frac{1}{2} \pi \sigma^2 U (n_A + n_B)^2$$

والمقدار Z_{II} يشمل ثلاثة أنواع من التصادمات :

(أ) اصطدامات تحدث بين جزيئات A وعددها Z_{AA}

(ب) اصطدامات تحدث بين جزيئات B وعددها Z_{BB}

(جـ) اصطدامات تحدث بين B ، A وعددها Z_{AB}

* ولتعيين سرعة التفاعل لأبد من تعيين عدد التصادمات Z_{AB} . ولذا يجب طرح Z_{BB} و Z_{AA} من المجموع الكلي للتصادمات Z_{II} أي :

$$Z_{AB} = Z_{II} - (Z_{AA} + Z_{BB})$$

$$Z_{AB} = \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_A + n_B)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_A)^2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \pi \sigma^2 U (n_B)^2$$

$$= \sqrt{2} \pi \sigma^2 U n_A n_B$$

وعند التعويض عن قيمة \bar{u} نجد أن :

$$Z_{AB} = \sqrt{2} \pi \sigma^2 U n_A n_B \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

حيث M الوزن الجزيئي ، σ قطر التصادم بين A ، B

وطبقاً لنظرية التصادم فإن سرعة التفاعل تعطي بالعلاقة :

سرعة التفاعل = (عدد التصادمات في الثانية) (كسر التصادمات المسبب للتفاعل)

وكسر التصادمات $(\Delta n / n)$ هو الذي يزود التفاعل بالطاقة اللازمة لإعادة ترتيب

الذرات والإلكترونات تمهيداً لتكوين ناتج التفاعل وهذا الكسر هو :

$$\Delta n / n = e^{-E/RT}$$

انن سرعة التفاعل تكون كما يلي :

$$- dn_A / dt = - dn_B / dt = (Z_{AB}) (e^{-E/RT})$$

وأن :

$$= (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{\mu M}} \quad \dot{n}_A \dot{n}_B e^{-E/RT}$$

حيث μM الكتلة المختزلة حيث

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

وهذا في حالة اختلاف الوزن الجزيئي وقطر التصادم لكلاً من B, A .
* ويمكن التعبير عن السرعة بدلالة تغيرات التراكيز المولارية C_B, C_A وحيث أن

$$C = \frac{10^3 \dot{n}}{N} \quad , \quad \text{حيث } N \text{ عدد أفوجادرو فان :}$$

$$\dot{n} = \frac{N}{10^3} C \quad , \quad d\dot{n} = \frac{N}{10^3} dC$$

أو أن :

$$-dC_A / dt = -dC_B / dt = \frac{\sqrt{\pi} (A+B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \frac{RT}{\mu M} C_A C_B e^{-E/RT}$$

وهذه المعادلة توضح معادلة السرعة لتفاعل ثنائي الجزيئة بين B, A .

* وعند تفسير ثابت السرعة k بدلالة العلاقة :

$$-dC_A / dt = -dC_B / dt = k C_A C_B$$

فإن :

$$k = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}} e^{-E/RT}$$

وعند مقارنة هذه المعادلة بمعادلة أرهينوس . يتضح أن قيمة ثابت Z كما في المعادلة التالية :

$$Z = \frac{\sqrt{\pi} (\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sqrt{2} \times 10^3} N \sqrt{\frac{RT}{\mu M}}$$

وبذا يصبح في الإمكان إيجاد قيمة Z من نظرية التصادم اعتماداً على قيم

$$M = M_A = M_B \quad , \quad \sigma_A = \sigma_B = \sigma \quad \mu M, \sigma_B, \sigma_A$$

فإن :

$$Z = \frac{4\sigma^2 N}{10^3} \sqrt{\frac{8RT}{M}}$$

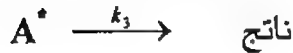
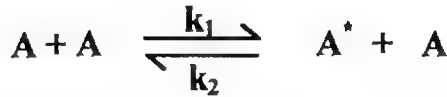
وإذا استخدمت قيمة 3.5 \AA لقطر التصادم 6 وكان $M = 50$ فإن قيمة Z تبلغ $6.6 \times 10^9 \sqrt{T}$. وهذه القيمة قابلة للمقارنة مع القيم المحسوبة وفق معادلة أرهينوس.

نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى :

لتفسير تفاعل الرتبة الأولى في ضوء نظرية التصادم ، نطرح في هذا الموضوع

نظرية لندمان Lindemann's Theory

نفرض التفاعل الغازي التالي :



وتفسر هذه المعادلات في ضوء نظرية التصادم . نجد حدوث تصادمات بين كل جزيئين علي الأقل A مع A ، وينتج من ذلك جزيئات A^* التي تملك الطاقة الكافية لتكوين ناتج التفاعل . حيث الخطوة الأولى التي لها ثابت سرعة k_1 تعبر عن تصادم A مع A لتكوين الجزيء A^* النشط ، أما الجزيء A الناتج فلا يملك مثل هذه الطاقة . وهناك احتمال لتصادم الجزيء A مع الجزيء A^* النشط ليفقد طاقته الإضافية في التفاعل الثاني . حيث ثابت السرعة k_2 قد وضع للتفاعل العكسي . ويمكن التعبير عن سرعة التفاعل بدلالة :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] [A] - k_3 [A^*]$$

$$k_1 [A]^2 - k_2 [A^*] [A] - k_3 [A^*] = 0$$

$$k_1 [A]^2 = [A^*] (k_2 [A] + k_3) \quad \text{أو أن}$$

$$[A^*] = \frac{k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

ونقاس سرعة التفاعل (7) بدلالة الخطوة الثالثة التي تساهم فيها جزئيات A وحدها بحيث أن :

$$V = k_3 [A^*] = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}$$

وحيث أن التفاعل في الحالة الغازية . فهذا يدل علي أن ضغط الغاز المتفاعل يتغير ولذا سندرس الحالتين :

أ - الضغوط العالية :-

بزيادة تركيز أو ضغط الغاز في درجة حرارة معينة يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات ويزداد احتمال فقد الجزيء A^* الغني بالطاقة لطاقته نتيجة اصطدامه بالجزيئات A ، وبذا تكون السرعة في الاتجاه الثاني أكبر من سرعة التفاعل في الخطوة الثالثة . وبذا يكون المقدار $k_2 [A]$ في مقام معادلة السرعة أكبر من المقدار k_3 وبذا يمكن إهمال k_3 من المعادلة وتصبح معادلة السرعة كما يلي :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A]} = \left(\frac{k_3 k_1}{k_2} \right) [A]$$

$$V = k [A] \quad \text{أو أن :}$$

حيث $k = k_3 k_1 / k_2$ وهذا يعني أن التفاعل من الرتبة الأولى في حالة الضغوط أو التراكيز العالية

ب - الضغوط المنخفضة :-

أما الضغوط أو التراكيز المنخفضة ، فإنه يقل احتمال فقد الجزيئات A لطاقتها الزائدة ، ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة . ويمكن أن تنشط الخطوة الثالثة . ويمكن حذف المقدار $k_2 [A]$ من مقام معادلة السرعة قياساً بالمقدار k_3 وتصبح المعادلة :

$$V = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_3} = k_1 [A]^2$$

وبذا يكون التفاعل من الرتبة الثانية .

ثانياً : نظرية المعقد النشط Activated Complex Theory

يمكن تلخيص هذه النظرية كما يلي :

(1) المواد المتفاعلة لا بد أن تمر بحالة تحول أو انتقال **Transition State** قبل تكوينها لنواتج التفاعل . وبذا يتكون مركب وسط عند هذه الحالة يسمى بالمعقد النشط .

(2) المركب الوسط أو المعقد النشط ، يكون عادة أقل استقراراً من المواد المتفاعلة والنواتج من التفاعل ، أي أن طاقته تكون أعلى من طاقة المواد المتفاعلة والنواتج من التفاعل

(3) يوجد هناك اتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط من جهة ، وبين المعقد النشط ونواتج التفاعل من جهة أخرى .

وعندما نفرض أن المواد المتفاعلة هي جزيئات **A** , **B** وأن المعقد النشط في التفاعل هو **X*** . ويمكن التعبير عن الاتزان بين المواد المتفاعلة والمعقد النشط بالمعادلة التالية:



$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} \quad \text{..... (1)}$$

حيث C_{X^*} , C_A , C_B هي التراكيز المولارية للمعقد النشط وللمادتين المتفاعلتين ويمكن كتابة المعادلة كما يلي :

$$C_{X^*} = K^* C_A C_B \quad \text{..... (2)}$$

وحيث أن ثابت الاتزان K^* يعطي بالعلاقة :

$$K^* = \frac{Q_{X^*}}{Q_A Q_B} e^{-E_0 / RT} \quad \text{..... (3)}$$

حيث **Q** هي دالة التجزئة **Patition function** و Q_B , Q_A , Q_{X^*} هي دوال التجزئة للمعقد النشط والمادتين المتفاعلتين **A** , **B** و E_0 طاقة الصفر وبالتعويض

عن قيمة K^* في المعادلة (2) نجد أن

$$C_X^* = C_A C_B \frac{Q_X^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (4)$$

ونفترض نظرية المعقد النشط أن درجة واحدة من درجات الحرية الاهتزازية للمعقد النشط تختلف عن غيرها من حيث أنها اهتزازات غير شديدة وأنها قد تؤدي إلى تحطيم المعقد النشط لغرض تكوين ناتج التفاعل . وعند التعبير عن دالة التجزئة لهذه الدرجة من الحرية الاهتزازية بـ $q \nu$ فإن قيمة هذه الدالة عندما يصبح الاهتزاز (ν) صغيراً جداً :

$$q \nu = \lim_{\nu \longrightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{h\nu}{kT})} = \frac{kT}{h\nu} \dots (5)$$

ويمكن التعبير عن المقدار Q_X^* كما يلي :

$$Q_X^* = (Q^*) (q \nu)_{\nu \longrightarrow 0} \dots (6)$$

باعتبار أن المقدار $(q \nu)_{\nu \longrightarrow 0}$ تمثل درجة الحرية الاهتزازية المسببة للتفاعل .

$$Q_X^* = (Q^*) \frac{kT}{h\nu} \dots (7)$$

وبالتعويض عن قيمة Q_X^* في المعادلة (4) نجد أن

$$C_X^* = C_A C_B \left(\frac{kT}{h\nu} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (8)$$

وبالنسبة للاتزان الذي يحدث بين المعقد النشط X^* وناتج التفاعل كما يلي :



يمكن الحصول على سرعة التفاعل بدلالة حاصل ضرب تركيز (C_X^*) المعقد النشط وتردد الاهتزاز المسبب للتفاعل (ν) كما في :

$$\text{السرعة} = v C_X^*$$

$$= v C_A C_B \left(\frac{kT}{h v} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (9)$$

$$= C_A C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (10)$$

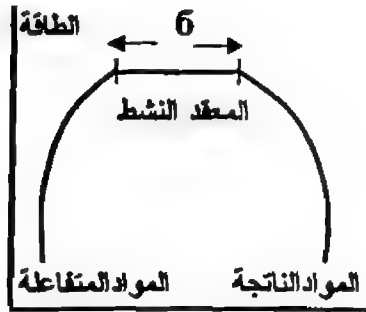
وباعتبار التفاعل من الرتبة الأولى بالنسبة لكل من المادتين A , B فإن :

$$\text{السرعة} = k C_A C_B \dots\dots (11)$$

وبمقارنة المعادلتين (10) و (11) نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (12)$$

* وهناك تفسير آخر لحدوث التفاعل نتيجة لتفكك المعقد النشط لتكوين النواتج . وهذا يعني أن المسؤول عن تفكك المعقد النشط وتكوين النواتج هو احدى درجات الحرية الانتقالية في المعقد النشط .



شكل (14)

ويبين الشكل (14) أن جميع المعقدات التي تتكون علي مدي البعد δ هي معقدات منشطة . ويمكن التعبير عن دالة التجزئة الانتقالية (q_T) لحركة دقيقة كتلتها m علي بعد δ بالعلاقة :

$$q_T = (2\pi m \cdot kT)^{1/2} \delta / h \dots\dots (13)$$

ويعوض عن المقدار $\frac{kT}{h}$ المسؤول عن حدوث التفاعل في المقدار (8) بالمقدار الموجود في المعادلة (13) فتكون :

$$C_X^* = C_A C_B \left(\frac{2\pi m \cdot kT}{n} \right)^{1/2} \delta \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (14)$$

والمقدار المذكور في المعادلة (14) يشتمل علي جميع المعقدات التي تتحرك في الاتجاهين ومعدل السرعة (\bar{X}) التي تتحرك بها رقائق المعقد النشط باتجاه تكوين ناتج التفاعل هو :

$$(\bar{X}) = \left(\frac{kT}{2M_{mx}} \right)^{1/2} \dots\dots (15)$$

والتردد (V) الذي تتفكك به المعقدات الواقعة ضمن المدى δ يهطي كما يلي :

$$V = \left(\frac{kT}{2\pi m_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \dots\dots (16)$$

ولما كانت سرعة التفاعل معطاه بالمعادلة :

$$C_X^* V = \text{السرعة}$$

وبالتعويض عن C_X^* من المعادلة (14) وعن V بالمعادلة (16) نحصل علي :

$$= C_A C_B \frac{(2\pi m \cdot kT)^{1/2}}{n} \delta \left(\frac{kT}{2\pi m_s} \right)^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots (14)$$

أي أن

$$\text{السرعة} = C_A C_B \left(\frac{kT}{h} \right) \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}$$

وهذه النتيجة هي نفسها التي حصلنا عليها في المعادلة (9)

الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل

نفرض أن هناك اتزان بين المواد المتفاعلة A , B والمعقد النشط X كما يلي:



فيكون ثابت الاتزان كما يلي :

$$K^* = \frac{C_{X^*}}{C_A C_B} = \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \dots\dots (2)$$

ويكون ثابت السرعة للتفاعل هو :

$$k = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT} \quad \text{..... (3)}$$

ويمكن ربط المعادلتين السابقتين كما يلي :

$$k = \frac{kT}{h} K^* \quad \text{..... (4)}$$

وأن :

$$\ln k = \ln k/h + \ln T + \ln K^* \quad \text{..... (5)}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{d \ln K^*}{dT} \quad \text{..... (6)}$$

وبما أن :

$$\frac{d \ln K^*}{dT} = \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad \text{..... (7)}$$

حيث ΔE^* تعبر عن تغير الطاقة بين المعقد النشط والمواد المتفاعلة وعليه فإن :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta E^*}{RT^2} \quad \text{..... (8)}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{RT + \Delta E^*}{RT^2} \quad \text{..... (9)}$$

وبمقارنة المعادلة (9) بالمعادلة التالية :

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{nRT + E_0}{RT^2} \quad \text{..... (10)}$$

نحصل على :

$$E = RT + \Delta E^* \quad \text{..... (11)}$$

ومن علاقات الديناميكا الحرارية فإن :

$$\Delta H^* = \Delta E^* + P \Delta V^* \quad \text{..... (12)}$$

أو أن :

$$\Delta E^* = \Delta H^* - P \Delta V \quad \text{..... (13)}$$

حيث ΔH^* التغير في المحتوى الحراري وبالتعويض بـ المعادلة (13) في المعادلة

(11) يكون :

$$\Delta H^* = E + RT + P \Delta V^* \quad (14)$$

$$\Delta H^* = E - RT + P \Delta V^* \quad (15)$$

والمقدار ΔV^* يعبر عن التغير في الحجم الذي يصاحب تكوين المعقد النشط . فإذا كان التفاعل يشتمل علي مادة متفاعلة واحدة ، فإن التغير في المقدار ΔV^* يساوي الصفر بالنظر لعدم وجود تغير في عدد الجزيئات عند تكوين المعقد النشط وعليه فالمعادلة (15) تصبح كما يلي :

$$\Delta H^* = E - RT \quad (16)$$

ولما كانت المعادلة (4) هي :

$$K = \frac{kT}{h} K^*$$

فإن العلاقة الثيرموديناميكية بين تغير الطاقة الحرة ΔG^* في عملية تكوين المعقد المنشط والمقدار K^* معطي بـ :

$$K^* = e^{-\Delta G^* / RT} \quad (17)$$

ولذا فإن

$$K = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^* / RT} \quad (18)$$

$$\Delta G^* = -\Delta H - T \Delta S \quad \text{ومن العلاقة}$$

نحصل علي :

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-\Delta H^* / RT} \quad (19)$$

وبالتعويض عن $-\Delta H^*$ من المعادلة (16) فإن :

$$k = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-(E - RT) / RT} \quad (20)$$

$$k = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} e^{-E / RT} \quad \dots\dots (21)$$

$$k = A e^{-E / RT} \quad \dots\dots (22)$$

حيث أن :

$$A = e \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R}$$

ويسمى ΔS^* بأنثروبي التنشيط Entropy of Activation

" أمثلة محلولة "

(1) إذا علم أن ثابت التحلل المفع للراديو هو 1.25×10^{-4} عندما كان الزمن مقاساً بالدقائق ، ما هو الكسر من المادة الأصلية الذي يتبقى بعد 5.33 يوماً .

الحل

$$k = \frac{2.303}{t} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

$$1.25 \times 10^{-4} = \frac{2.303}{5.33 \times 24 \times 60} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

$$\text{Log} \frac{a}{a-x} = 0.3 \quad \therefore \frac{a}{a-x} = 1.9955$$

$$a = 1.995 \quad a - 1.995x$$

$$X = \frac{0.995}{1.995} \quad a = 50 \%$$

(2) اثبت أن الزمن اللازم لإتمام 99.9 % من أي تفاعل من الرتبة الأولى يساوي 10 أضعاف الزمن اللازم لإتمام نصف التفاعل .

الحل

$$t = \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{a}{a-x}$$

عند نصف التفاعل تكون : $X = \frac{a}{2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} \quad X = \frac{99.9}{100} a$$

بالنسبة لإتمام 99.9 % من التفاعل تكون :

$$t_{99.9} = \frac{2.303}{k} \quad \text{Log} \frac{a}{a - \frac{99.9}{100}a}$$

$$= \frac{2.303}{k} \text{Log} \frac{a}{\frac{0.1a}{100}}$$

$$\frac{2.303}{k} \quad \text{Log } 100 = \frac{2.303}{k} \times 3 = \frac{6.9}{k}$$

$$\frac{t_{99.9}}{t_{1/2}} = \frac{6.9}{0.69} = 10$$

(3) إذا علمت أن فترة نصف العمر للراديووم هي 3.85 يوماً ، أوجد النسبة التي تتبقي بعد 40 يوماً .

الحل

$$k = \frac{0.69}{t_{1/2}} = \frac{0.69}{3.85} \quad \text{day}^{-1}$$

$$= \frac{0.69}{3.85} = \frac{2.303}{40} \quad \text{Log } \frac{a}{a-x}$$

$$\text{Log } \frac{a}{a-x} = 3.125$$

$$\frac{a}{a-x} = 2054 \quad X = \frac{2054}{2055} a$$

(4) إذا سخن فوق أكسيد النتروجين فإنه يحلل ، وعند ضغوط ، ولية مختلفة كانت فترات نصف العمر المقابلة كما يلي :

Press (mm)	360	290	278	139	114	52.5
t $\frac{1}{2}$ (sec)	212	255	300	470	490	860

ما هي رتبة التفاعل

الحل

بما أن فترة نصف العمر ليست ثابتة ، فالتفاعل ليس من الرتبة الأولى . بالنسبة لتفاعل من الرتبة الثانية :

$$t_{1/2} = \frac{1}{ka} , \quad k = \frac{1}{t_{1/2} a}$$

$$k = \frac{1}{360 \times 212} = 1.32 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$= \frac{1}{278 \times 300} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

$$= \frac{1}{114 \times 490} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ mm}^{-1}$$

وهذا يثبت أن التفاعل من الرتبة الثانية لأن قيمة k ثابتة .

(5) إذا علم أن ثابت السرعة لتحلل خامس أكسيد النيتروجين يساوي $10^{-5} \times 3.46$ دقيقة 100 عند درجة 25 م ويساوي 4.87×10^{-3} دقيقة . عند درجة 65 م . أحسب طاقة التنشيط لهذا التفاعل .

الحل

$$\text{Log } k_2 / k_1 = \frac{E}{2.303 R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$\text{Log } \frac{4.87 \times 10^{-3}}{3.46 \times 10^{-5}} = \frac{E}{2.303 \times 2} = \frac{338 - 298}{338 \times 298}$$

$$E = 25 \text{ K . cal / mol .}$$

" الأسئلة "

- 1- أكتب مذكرات مختصرة عن :
 - أ - سرعة التفاعل .
 - ب- رتبة التفاعل .
 - ج - جزيئية التفاعل .
- 2- إستنتج ثابت سرعة التفاعل من الرتبة صفر ؟
- 3- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الأولى ؟
- 4- بين كيف يمكن الاستدلال علي تفاعل ما من الرتبة الأولى ؟
- 5- إستنتج ثابت سرعة تفاعلات الرتبة الثانية عندما يكون $a = b$.
وكذلك أوجد فترة نصف العمر لهذه التفاعلات ؟
- 6- وضح كيف يمكن الحصول علي معادلة ثابت سرعة التفاعلات من الرتبة الثالثة عندما $a = b = c$ ؟
- 7- أذكر الطرق المختلفة لإيجاد رتبة التفاعل ؟
- 8- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتوازية ؟
- 9- تكلم بالتفصيل عن التفاعلات المتتالية ؟
- 10- إستنتج ثابت سرعة التفاعلات التالية :
 - أ - التفاعلات العكسية .
 - ب - التفاعلات المتسلسلة .
- 11- إشرح بالرسم تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل ؟
- 12- بين بالتفصيل نظرية التصادم لتفسير سرعة التفاعل الكيميائي ؟
- 13- تكلم عن نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى ؟
- 14- أذكر مع الشرح نظرية المعقد النشط ؟
- 15- إشرح بالتفصيل الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل ؟
- 16- التميؤ القاعدي لخلات الايثيل ثنائي الرتبة وله ثابت سرعة يساوي $k = 6.51 \text{ mole}^{-1} \text{ min}^{-1}$. فإذا كان التركيز الأولي لكل من القاعدة وخلات

الإيثيل هو 0.01 جزيغرام / لتر . إحسب تركيز خلات الإيثيل المتبقية بعد 20 دقيقة .

17- في تفاعل ثنائي الجزيئية وجد أن طاقة التنشيط تساوي 25 كيلو سعر / جزيغرام . إحسب الكسر من الجزيئات المؤثرة في إتمام التفاعل عند 300° مطلقة ، طبقاً لنظرية الاصطدام .

18- وجد أن ثابت السرعة لتفاعل من الرتبة الأولى عند درجة 40° م يساوي ثلاثة أضعاف قيمته عند درجة 10° م . إحسب طاقة التنشيط للتفاعل .

19- اذا كان تحلل أحد المواد المشعة صناعياً ينبع قانوناً من الرتبة الأولى ، وله فترة نصف عمر تساوي 154 دقيقة ، بعد كم من الزمن يتحلل 80% من المادة الأصلية .

20- عند درجة 25° م كانت فترة نصف العمر لتحلل خامس أكسيد النيتروجين هي 5.7 ساعة ولا تعتمد علي التركيز الأولي . أحسب :
(أ) ثابت السرعة .

(ب) الزمن اللازم لاستهلاك 90% من المادة المتفاعلة .

الباب الخامس الكيمياء الضوئية

الباب الخامس

" الكيمياء الضوئية "

Photochemistry

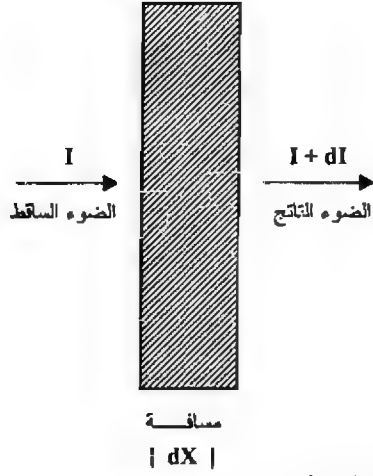
مقدمة :

من المعلوم أن التفاعلات الحرارية تحصل علي طاقات التنشيط نتيجة التصادم العشوائي بين الجزيئات ، وتحدث هذه التفاعلات عندما يصاحبها نقص في الطاقة الحرة ، وهذا يعني أنها تفاعلات تلقائية . وهناك نوع آخر من التفاعلات يحدث مع زيادة في الطاقة الحرة التي لا تكون نتيجة للتنشيط الحراري فقط ، وإنما نتيجة امتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة كهرومغناطيسية ، أي تمتص فوتونات الضوء . وهذه التفاعلات تسمى بالتفاعلات الكيميائية الضوئية . أي أن هذه التفاعلات غير تلقائية . وهنا نجد أن الضوء الممتص يؤثر علي سرعة التفاعل الكيميائي إلي حد كبير ولو نظرنا إلي سلوك الضوء في هذه التفاعلات نجد أنه عبارة عن تغيير للطاقة الحرة الخاصة بالمراد المتفاعلة حتي يصبح التغيير في الطاقة الحرة للتفاعل كله يساوي كمية سالبة .

إمتصاص الشعاع :-

يتصف الشعاع الكهرومغناطيسي علي أساس أنه مكون من مجموعة كبيرة جداً من الدقائق الصغيرة لكل منها طاقة تساوي $h\nu$ ، وعزم يساوي h / ν حيث h هو ثابت بلانك و ν تردد الشعاع و λ طول موجته . ولذا فعندما يمر الشعاع خلال المادة فإنه يتفاعل مع جزيئاتها كأنه مجموعة من الدقائق .

لنفرض أن لدينا شعاع ضوئي وحيد اللون له طول موجي معين ، وهذا الشعاع يمر خلال مادة تمتص الضوء سمكها dx ، وأن شدة الضوء الساقط هي I وشدة الضوء الناتج هي $I + dI$ (شدة الضوء هي عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي علي اتجاه الشعاع في وحدة الزمن) .



فلو فرضنا أن عدد الفوتونات التي تمر في وحدة السطح العمودي علي اتجاه الشعاع في وحدة الزمن هي N ، ونفرض أن عدد الفوتونات الممتصة خلال المسافة dX هو dN . وبذلك تكون الكمية الممتصة خلال المسافة dX هي dN / N وتتناسب مع عدد الجزيئات الماصة في هذه المسافة ويساوي هذا العدد CdV حيث C هو التركيز و dV حجم المسافة التي تمثل الطبقة الممتصة أي أن :

$$dV = IdX$$

$$dN / N = \alpha C dX$$

حيث α مقدار ثابت

$$I + dI = N - dN , I = N$$

وبما أن :

$$dN = - dI$$

نجد أن

$$- dI / I = \alpha C dX$$

وبذلك :

ويتبين من هذه المعادلة أن تناقص شدة الحزمة الضوئية يتناسب مع عدد الجزيئات الماصة للضوء في طبقة المادة (dX) التي يمر بها الشعاع .
وعند وجود عدد من الجزيئات ، فكل منها له قدرة مختلفة علي امتصاص الشعاع ذي الطول الموجي المعين وعلي ذلك نجد أن :

$$- dI / I = (\alpha_1 C_1 + \alpha_2 C_2 +) dx$$

والمقادير α_1 ، α_2 هي ثوابت تعبر عن المعامل الجزئي لامتصاص المواد وتعتمد علي الطول الموجي .

وبتكامل المعادلة :

$$-dI/I = \alpha C dX$$

نجد أن :

$$\ln I = -\alpha CX + C t$$

حيث I هي شدة الضوء الناتج بعد مروره في طبقة ذات سمك X سم . وعندما تكون المسافة = صفر نجد أن $I = I_0$ حيث أن I_0 هي شدة الضوء الساقط وبذا نجد أن :

$$\ln I_0 = C t$$

وبذلك :

$$\ln I / I_0 = -\alpha CX$$

ومن ذلك :

$$I = I_0 e^{-\alpha CX}$$

وتسمى هذه المعادلة بمعادلة لامبرت - بير حيث توضح العلاقة بين امتصاص الضوء الضوء وحيد اللون ، نو الطول الموجي الواحد مع سمك الوسط الماص للضوء ونجد أن : I_0 تمثل شدة الضوء الساقط .

I تمثل شدة الضوء الخارج من مسافة تبعد (X) سم من نقطة سقوطه .

X تمثل سمك الوسط الماص للضوء .

α ثابت يعرف بمعامل الامتصاص الضوئي المولاري .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتصة كما يلي :

$$I_a = I_0 - I$$

وبالتعويض عن قيمة I من معادلة لامبرت نحصل على :

$$I_a = I_0 (1 - e^{-\alpha CX})$$

مما سبق يتضح أن التفاعلات الكيميائية الضوئية تحدث نتيجة لامتصاص الجزيئات المتفاعلة لطاقة فوتونات الضوء ، وهذا الامتصاص يؤدي الي انتقال الكتروني من

مستوي طاقة (E_1) الي مستوي طاقة أعلى (E_2) ، أي ينتج جزيء مثار إلكترونياً ،
وتكون الطاقة المكتسبة هي :

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

وهذه الطاقة تتناسب طردياً مع تردد الضوء وعكسياً مع طول الموجي أي :

$$\Delta E = h \nu = hc / \lambda$$

حيث h هو ثابت بلانك ويساوي 6.62×10^{-27} جول / ثانية ، ν تردد الضوء
الممتص ، λ الطول الموجي للضوء ، c هي سرعة الضوء (3×10^{10} سم/ثانية)

Eienstein law : (قانون إينشتاين)

وينص هذا القانون علي أن " كل جزيء مشترك في تفاعل كيميائي ضوئي يأخذ
مقدار من كونتم واحد من الإشعاع المسبب للتفاعل "

فمن المعلوم أن المول الواحد يحتوي من الفوتونات علي عدد أفوجادرو 6.02×10^{23}
ويطلق علي طاقة المول الواحد من الفوتونات بالإنيمشتاين .

أي أن الإنيمشتاين الواحد يساوي مجموع الطاقة التي يكتسبها عدد أفوجادرو من
الجزيئات عند امتصاص كل جزيء فيه لفوتون واحد من الأشعة . أي أن الطاقة
الممتصة للجزيء الواحد هي :

$$E = \frac{NCh}{\lambda}$$

وبالتعويض عن الثوابت في هذه المعادلة نجد أن :

$$E = \frac{(23 \times 10^6)(6.025)(10^{-27})(6.652)(10^{10})(2.908)}{\lambda}$$

$$E = \frac{8 \times 10^6 \times 1.196}{\lambda} \quad \text{إرج / مول}$$

فعند قياس الطول الموجي λ بالأنجستروم (سم 10^{-8}) فإننا نحصل علي :

$$E = \frac{{}^{16}_{10}\text{O} \times 1.196}{\lambda} \quad \text{إرج / مول}$$

ويمكن التعبير عن هذه الطاقة بالسعر أو الكيلو سعر كما يلي :

$$E = \frac{1.196}{\lambda} \times \frac{{}^{16}_{10}\text{O}}{{}^7_{10}\text{O} \times 4.18} \quad \text{سعر / مول}$$

$$E = \frac{{}^5_{10}\text{O} \times 2.859}{\lambda} \quad \text{سعر / مول}$$

القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية :

First and Second law of Photochemistry

القانون الأول :

وضعه كلاً من جروتس ودربير وينص علي أن " الضوء الذي يمتصه جزيء ، يؤثر في إحداث تغير كيميائي ضوئي في ذلك الجزيء فقط " وهذا يعني أنه في جميع التفاعلات الكيميائية الضوئية نجد جزء من الضوء الممتص هو الذي يؤدي الي حدوث التفاعل الكيميائي بينما الجزء الآخر منه يتبدد علي هيئة إشعاع ضوئي أو حرارة .

القانون الثاني :

وقد سبق ذكره وهو قانون إنشستين للمكافئ الكيميائي الضوئي أو قانون شتارك - إنشستين وينص علي :
 " كل فوتون من الضوء الممتص يؤدي إلي تنشيط جزيء واحد فقط في العملية الأولية من التفاعل الكيميائي " كما يلي :



حيث A^* جزيء منشط نتيجة امتصاصه فوتون واحد من الضوء ($h\nu$) .

ناتج الكوانتم :

يعرف ناتج الكوانتم بأنه عدد مولات المادة الماصة للضوء التي تتفاعل من أجل كل إنشطين ممتص من الإشعاع . وكما سبق معرفته يجب أن تكون النسبة بين الجزيئات المتفاعلة إلى عدد الفوتونات الممتصة واحدة . لكن النتائج العملية للقانون الثاني في الكيمياء الضوئية بينت وجود عدد قليل من المركبات الكيميائية التي تمتص فوتون واحد لكل جزيء واحد لإعطاء جزء واحد فقط من ناتج التفاعل . وكذلك أوضحت النتائج العملية حدوث تفاعل أكثر من جزيء واحد لكل فوتون ممتص ، أو تفاعل أقل من جزيء واحد لكل فوتون ممتص .

أي أن فاعلية التفاعلات الكيميائية الضوئية تختلف من تفاعل لآخر حسب المادة المتفاعلة والظروف التي يتم عندها التفاعل . أي أن ناتج الكم يعبر عن فاعلية أو كفاءة التفاعل ويرمز له بالرمز Φ أي أن ناتج الكم Quantum yield هو عدد الجزيئات المتفاعلة أو المتكونة لكل فوتون ممتص من الضوء أي أن :

$$\Phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة أو الناتجة في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة في نفس الزمن}}$$

$$= \frac{\text{عدد المولات المتفاعلة أو الناتجة في وحدة زمنية معينة}}{\text{عدد الإنشطين الممتصة في نفس الزمن}}$$

$$= \frac{\text{سرعة التفاعل الكيميائي}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

ويمكن تعيين عدد الإنشطين الممتص (كمية الطاقة) بناءً على أن قيمة الإنشطين تعتمد على طول الموجة ، ولذا نستخدم ضوء له طول موجي معين من خلال أنابيب التفريغ . وهناك جهاز يستخدم لتعيين عدد الإنشطين (عدد الفوتونات) ويسمى

الأكتينومتر . كما يستخدم جهاز ثرموبابل في قياس شدة الضوء المار في محلول مادة أو عدة مواد .

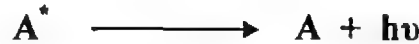
التحولات الفوتوكيميائية :

إذا كان لدينا ذرة A في حالتها المستقرة ، وتعرضت لإشعاع فيمكن لهذه الذرة أن تمتص كوانتم من الطاقة وترتفع إلى مستوى مثار أي



وهذه الذرة المثارة A^* الناتجة يمكن أن يحدث لها ما يلي :

أ - فقد الإشعاع : أي أن الذرة A^* تفقد الكوانتم الذي امتصته وتعود مرة أخرى إلى حالتها المستقرة أي :

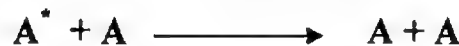


ب - حدوث الفلورة : حيث تنتقل الذرة المثارة A^* إلى مستوى الطاقة المستقرة وذلك على عدة خطوات ، أي تفقد الكوانتم على عدة مراحل :



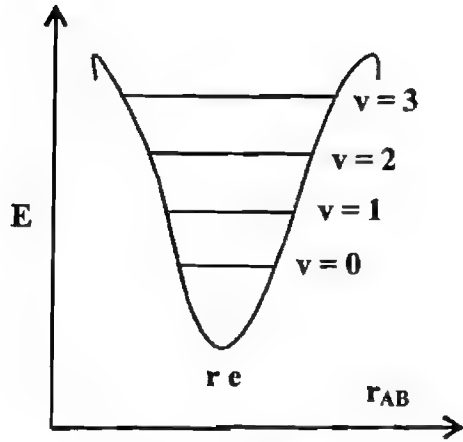
ونجد هناك أن طاقة $A^{*'}$ تكون وسط بين A^* ، A ، وإصدار الضوء ذو التردد ν' ، ν'' المختلفين عن ν يسمى فلورة .

ج - الإصطدام : يمكن للذرة المثارة A^* أن تصطدم بذرة أخرى ، وبذلك تفقد الطاقة الإلكترونية الزائدة وتتحول إلى طاقة إنتقالية للذرتين :



منحنيات الطاقة الكامنة - Potential Energy Curves

عند رسم العلاقة بين الطاقة الكامنة لجزيء ثنائي الذرة (A B) مع المسافة بين نواتي الذرتين (r_{AB}) نحصل على منحنى يسمى منحنى الطاقة الكامنة (شكل 1) فإذا فرضنا أن الحركة الإهتزازية للنواتين



شكل (1)

كما في المهتز التوافقي ويكون منحنى الطاقة الكامنة على هيئة منحنى قطع مكافئ . وتحسب الطاقة الكامنة في هذه الحالة بدلالة المسافة بين النواتين كما يلي :
الطاقة الكامنة = $\frac{1}{2} r^2 K$

حيث r هي الفرق بين النواتين في الوضع العادي وعند حالة الإلتزان أي : $r - r_e$
و K ثابت القوة ويمكن أيضاً التعبير عن طاقة المهتز التوافقي من خلال حل معادل شرودنجر أي :

$$E_v = h\nu (V + \frac{1}{2})$$

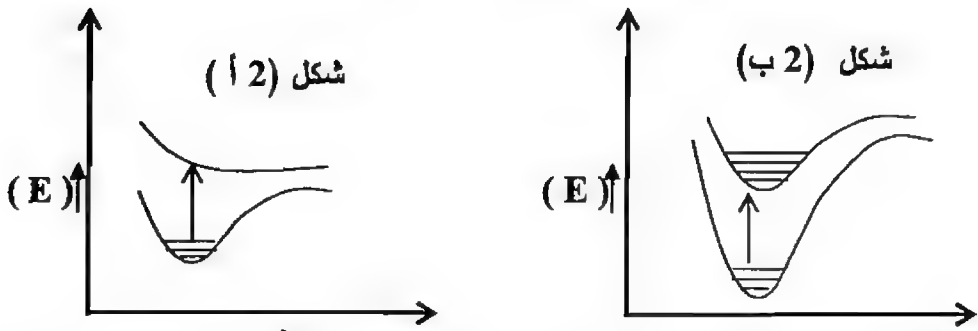
حيث V عدد كم الإهتزاز الذي يأخذ أعداداً صحيحة من الصفر ، و ν عبارة عن تردد الإهتزاز ، و h ثابت بلانك .

ولقد ثبت أن مستويات الطاقة الإهتزازية التي تلي المستوي صفر يبعد كل مستوي عن الآخر بمسافات متساوية تقابل كل منها وحدة $h\nu$. وأن الجزيء لا يهتز بصورة حقيقية اهتزازاً توافقياً عندما تكون (r) كبيرة جداً أو صغيرة جداً . وتكون الزيادة في الطاقة الكامنة أكثر تدرجاً مما هي في حالة المهتز التوافقي ويرجع ذلك إلى أن الرابطة تضعف كلما زادت (r) عن (r_e) وكذلك فإن الطاقة الكامنة تزداد بسرعة عندما تقل (r) بسبب الزيادة المفاجئة في التنافر الكهربى كلما تقاربت النواتان .

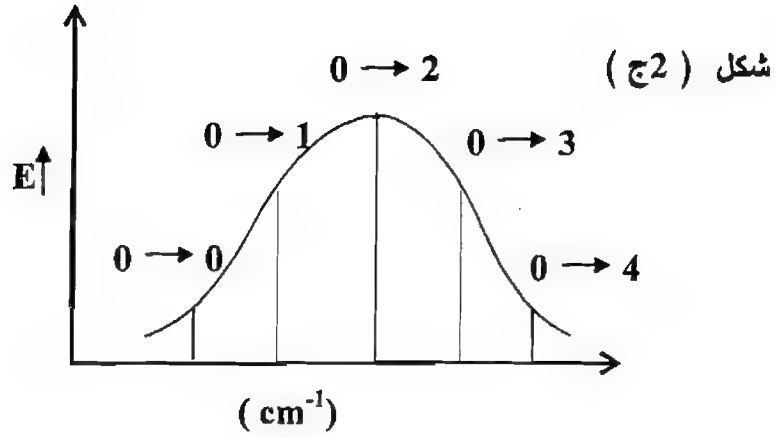
الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك - كوندن - كوندن

:- Electronic Spectra and Franck - Condon Prinaple .

من المعلوم أن لكل مستوي طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية وأن لكل مستوي طاقة الكتروني عدد من مستويات الطاقة الدورانية وتكون الطاقة اللازمة للانتقال الإلكتروني أكبر من الطاقة اللازمة للانتقالات الاهتزازية والدورانية ، لذلك فالانتقالات بين المستويات الإلكترونية قد يصاحبها انتقالات بين مستويات الإهتزاز والدوران . وحيث أن الانتقال الإلكتروني يسبب اختلافاً في الترتيب الإلكتروني سواء في الحالة الأولية أو الحالة المثارة ، وهذا الاختلاف يؤدي إلى تغير في المسافة بين النواتين (r) في الرابطة أثناء التفاعل . أي أن المسافة بين النواتين في الحالة المثارة تكون أكبر من الحالة الأولية . أي أن مستوي الطاقة الكامنة للحالة المثارة يقع فوق مستوي الطاقة الكامنة للحالة الأولية كما في الشكل (2 أ)

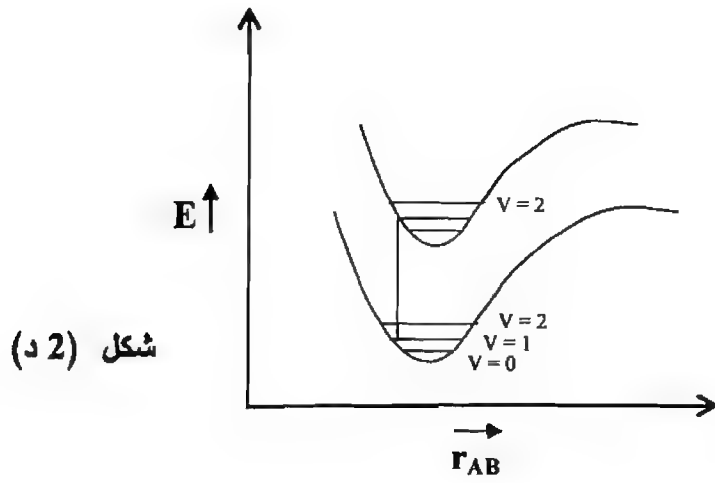


والجزيء في الحالة r_{AB} إما أن يكون له ترتيب إلكتروني r_{AB} وهذا يتكلم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة الأولية (شكل 2 أ) ، أو يكون له ترتيب إلكتروني غير مستقر ، وهذا يعني عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة المثارة (شكل 2ب) ولذلك فالانتقال الإلكتروني إلى الحالة المثارة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزيء وتنتج حزمة امتصاص مستمرة Continuous absorption band بينما الانتقال الإلكتروني إلى الحالة المثارة المستقرة يعطي طيف لحزمة واحدة ، وعند تحليل هذه الحزمة وجد أنها تتكون من خطوط متقاربة تمثل مستويات الإهتزاز والدوران المختلفة للحالتين الأولية والمثارة. كما في الشكل (2 ج) .



ويمكن تفسير الاختلاف في شدة الخطوط التي تمثل الإنتقالات الاهتزازية باستخدام قاعدة فرانك - كوندن التي تنص :

" بما أن الإنتقالات الإلكترونية وسرعتها 10^{-15} ثانية هي أسرع بكثير من الحركة النووية وسرعتها 10^{-12} ثانية فإنه من الممكن القول بأن المسافات بين الأنوية في الجزيء تبقى ثابتة لا تتغير بعد الإنتقال الإلكتروني مباشرة " هذا يعنى عدم تغير سرعات وأماكن الأنوية خلال الإنتقال الإلكتروني ولذلك يمثل الإنتقال الإلكتروني بخط عمودي علي منحنيات الطاقة الكامنة في الشكل (2 أ) وبناءً علي قانون التوزيع لبولتزمان فإن غالبية الجزيئات تحتل مستوي الاهتزاز صفر في الحالة الأولية ثم تبدأ جميع الإنتقالات الإلكترونية من هذا المستوي والشكل (2 د) يمثل رسم الدوال الذاتية الاهتزازية لقيم (0 , 1 , 2 ,) مع مستويات الطاقة للحالتين الأولية والمثارة ويتضح أن أعلى احتمال لوجود النواتين عندما تكون $V = \text{صفر}$ وهو منتصف مستوي الاهتزاز ، بينما تقع الاحتمالات العظمي في الحالات الاهتزازية العليا أي عندما تكون V أكبر من صفر ، بالقرب من أطراف مستويات الاهتزاز ، لذلك يكون احتمال الانتقال الإلكتروني من مستوي الاهتزاز صفر عالياً عندما يبدأ الإنتقال من نقطة قريبة من مستوي الاهتزاز وإلى نقطة ذات احتمال عال علي مستوي الاهتزاز للحالة الإلكترونية المثارة .



شكل (2 د)

تعددية الدوران المغزلي [S] Spin Multiplicity :-

من المعلوم أن المدارات الأولى في معظم الذرات تكون ممتلئة ، والإلكترونات تكون مزدوجة ، وتنتشر في اتجاهين متعاكسين [$\uparrow\downarrow$] فلو أخذنا عنصر يحتوي على ست إلكترونات نجد أن التركيب الإلكتروني له في الحالة العادية والحالة المثارة الأولى الأحادية والحالة المثارة الأولى الثلاثية كما يلي :

الحالة الأولى : [1] S_0 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — —

الحالة المثارة الأولى الأحادية : [ب] S_1 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \downarrow — —

الحالة المثارة الأولى الثلاثية : [ج] T_1 $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow — —

نلاحظ من الشكل السابق أن المستويات الثلاثة الأولى تكون مزدوجة أما المستويات الثلاثة الأخيرة فهي ضد الإزواج . كما نلاحظ أن الإلكترون المثار عندما ينتقل من المدار الثالث إلى المدار الرابع له وضعان ، فإما أن يكون في اتجاه معاكس للإلكترون الموجود في المدار الثالث أو يكون في نفس الاتجاه . وفي حالة وجوده في وضع معاكس [ب] فإن المجال المغناطيسي الناتج من أي من الإلكترونين سواء الموجود

في المدار الثالث أو الرابع يبطل المجال المغناطيسي الناتج عن الآخر . أي أنه لا يوجد أي تفاعل مع المجال المغناطيسي الخارجي . ويطلق علي هذه الحالة بالحالة الأحادية وذلك لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسي . أما في الحالة [جـ] والتي يكون فيها دوران الإلكترونين الموجود في المدار الثالث والمدار الرابع في نفس الاتجاه . فإن تفاعل المجال المغناطيسي لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسي للإلكترون الآخر له ثلاث احتمالات ، فأما يزيد أو يضعف من المجال المغناطيسي الخارجي ، وإما يبطل أحدهما تأثير الآخر ويطلق علي هذه الحالة بالحالة الثلاثية . وتحسب التعددية [S] لجزيء أو مركب وسطي أو جزيء مثار من المعادلة التالية :

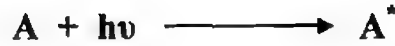
$$S = 2s + 1$$

حيث [s] مجموع أعداد الكم المغزلي لجميع الإلكترونات في الجزيء . ومثال ذلك في الحالة الأحادية [بـ] تكون $s = 0$ صفر . لأن جميع الإلكترونات مزدوجة . حتي الإلكترون المثار الموجود في المدار الرابع في وضع مزدوج مع الإلكترون الموجود في المدار الثالث . لذلك فإن التعددية تساوي $1 = 1$. بينما في الحالة الثلاثية [جـ] نجد أن $s = 1$. لذلك فالتعددية تساوي ثلاثة .

ونلاحظ أن مستوي الطاقة للحالة الثلاثية يكون دائماً يكون أقل من مستوي الطاقة للحالة الأحادية ، وذلك لبعد الإلكترونين عن بعضهما ، مما يؤدي إلي نقصان التنافر الإلكتروني بينهما .

طرق تبديد طاقة الإثارة : Dissipation of Excitation Energy :-

هناك عدة طرق لكي يفقد الجزيء المثار طاقة الإثارة التي حصل عليها في التفاعل الكيميائي الضوئي الأول :-



وهذه الطرق هي :

1- التفاعل الكيميائي :-

يفقد الجزيء المثار طاقته عن طريق التفاعل الكيميائي ، حيث يتحول إلى ناتج أو ينتج عنه شق حر يؤدي إلى تغير كيميائي من خلال العمليات الحرارية الثانوية أي :



2- انتقال الطاقة : Energy Tranfer :-

تنتقل الطاقة من الجزيء المثار (A^*) إلى جزيء آخر غير مثار (B) عند ظروف معينة ونتيجة للتصادم وينتج عن ذلك إثارة الجزيء (B^*) ومن أهم الشروط لذلك هي أن يكون مستوي الطاقة للجزيء (B^*) أقل من الجزيء (A^*) وأن تتم عملية انتقال الطاقة خلال فترة عمر (A^*) .

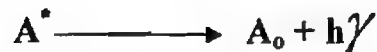
3- العمليات الفيزيائية الضوئية : Photophysical Processes :-

وهذه الطريقة تنقسم إلى نوعان

[أ] عمليات إشعاعية ، حيث ينطلق إشعاع ضوئي وبذلك يتخلص الجزيء من طاقته إثارته .

[ب] عمليات غير إشعاعية ، حيث لا ينطلق إشعاع ضوئي . وفيما يلي تفصيل لكلا النوعين :

أ - العمليات الإشعاعية : Radiative Processes :-



أي أن الجزيء يعود إلى حالته الأولية ويفقد طاقة إثارته على هيئة ضوء [$h\nu$] ويطلق على الانبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيء المثار من مستوي الإهتزاز الصفر إلى حالة الإثارة الأولى الاحادية [S^0_1] بالفلورة :

$$S^0_1 \longrightarrow S^v_0 + h\gamma_1$$

بينما يطلق علي الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيئ المثار من مستوي الاهتزاز الصفري لحالة الإثارة الأولى الثلاثية $[T^0_1]$ والي الحالة الالكترونية الأساسية $[S^v_0]$ بالفسفرة .

$$T^0_1 \longrightarrow S^v_0 + h\gamma_2$$

ونلاحظ أن عمليتي الفلورة والفسفرة تحدثان باستمرار من مستوي الاهتزاز الصفر المثار في الحالتين الأولى الأحادية والثلاثية علي التوالي . وذلك لأن الإنتقالات الإلكترونية في البداية تكون إلي مستويات الاهتزاز العليا لحالة الإثارة وبسرعة كبيرة (10^{-12} ثانية) . وتتوزع الجزيئات المثاره بين مستويات الاهتزاز الدنيا ويكون معظمها في مستوي الاهتزاز الصفري حسب قانون بولتزمان للتوزيع ، ويفقد الزائد عن طاقة الاهتزاز إلي الوسط المحيط علي هيئة حرارة .

ونلاحظ أيضاً أن الفلورة تحدث بين حالتين بنفس التعددية (أحادية إلي أحادية) بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية (ثلاثية إلي أحادية) . ويعتمد إحتمال الإنتقال الإلكتروني بين حالتين علي تعددية هاتين الحالتين . فيكون عالياً بين حالتين بنفس التعددية ومنخفضاً بين حالتين مختلفتين في التعددية . لذلك فإن طيف الفلورة له شدة عالية بالمقارنة بطيف الفسفرة ، وأن زمن حدوث الفسفرة (10^{-3} ثانية وإلي عدة دقائق) أطول من زمن حدوث الفلورة (10^{-10} و 10^{-6} ثانية) .

ب - العمليات غير الإشعاعية: Radiationless Processes

بعض الجزيئات المثاره تنتقل إلي مستوي إلكتروني أقل دون أن يصاحب ذلك أي إنبعاث إشعاعي ، ويفقد الفائض من الطاقة سواء إلكترونية أو إهتزازية أو دورانية إلي

المحيط الخارجي علي هيئة حرارة وبذلك يطلق علي مثل هذه العملية بأنها عملية غير إشعاعية وتنقسم إلي قسمين :

القسم الأول :

العمليات التي تحدث بين حالتين بنفس التعددية وتسمى بالتحول الداخلي ومثال ذلك التحول غير الإشعاعي من $[S^0_1]$ وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة الأولية



أو التحول غير الإشعاعي



القسم الثاني :

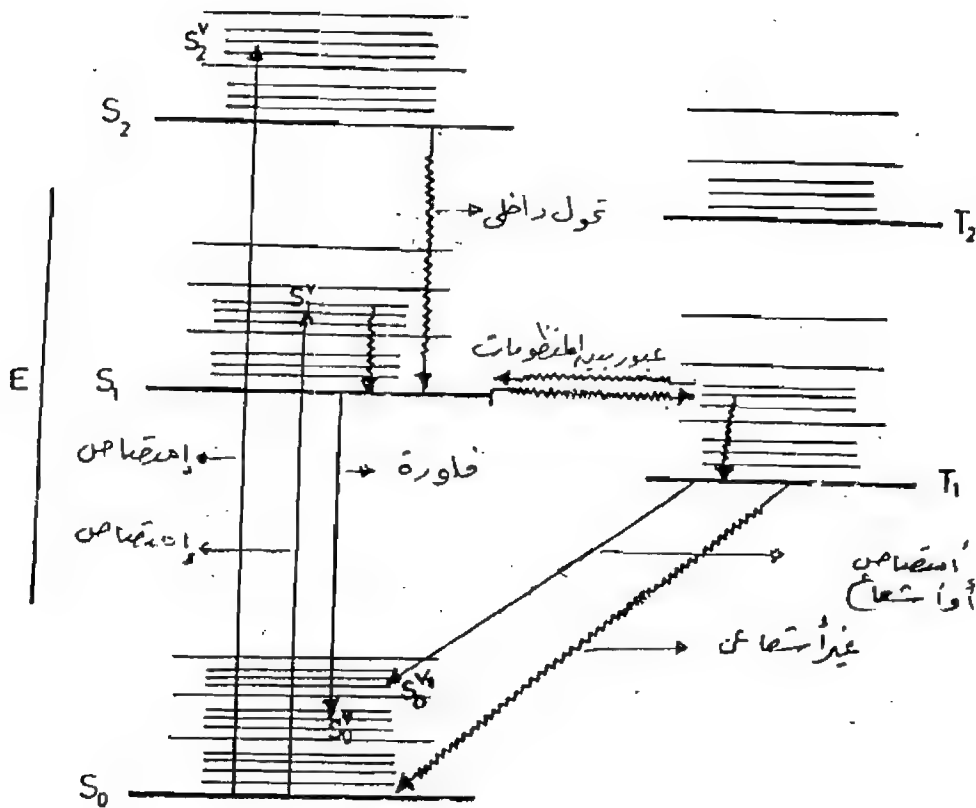
العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية مثل الإنتقال غير الإشعاعي من الحالة S^0_1 وإلي مستوي إهتزازي مثار للحالة المثارة الأولي الثلاثية



أو الإنتقال غير الإشعاعي



ويطلق علي هذه العملية غير الإشعاعية بعملية العبور بين الأنظمة . وهذه العملية تكون أبطأ بكثير من عملية التحول الداخلي بسبب الدوران المغزلي الإلكتروني . ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بمخطط جوبلونسكي في الشكل (3) . حيث نلاحظ أن جميع عمليات الإمتصاص والإنبعاث الإشعاعي ممثلة بأسهم متصلة [\longrightarrow] أما العمليات غير الإشعاعية ممثلة بأسهم متعرجة [\rightsquigarrow] وعمليات العبور بين الأنظمة ممثلة بأسهم متعرجة أفقية ، بينما التحولات الداخلة ممثلة بأسهم متعرجة عمودية ، والخطوط العريضة المتصلة والأفقية تمثل أقل مستويات الطاقة الإهتزازية للحالة الإلكترونية والخطوط الرفيعة المتصلة والأفقية تمثل مستويات الإهتزاز كما يلي :



شكل (3) مخطط بيلونسي

عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة :

Life time of Excited state , Fluorescence and phosphoresence quantum yields :-

إذا كانت الفلورة هي الطريقة التي يتخلص فيها الجزيء المثارة من طاقة إثارته بعملية خمبول فإن عمر الإشعاع (τ_0) يساوي مقلوب ثابت سرعة عملية الفلورة الأحادية (k_f) أي أن :

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f}$$

كما أن عمر الإشعاع (τ_0) يساوي عمر الحالة المثارة (τ) الذي يقدر عملياً عندما يكون ناتج كم الفلورة (ϕ_f) يساوي واحد أي أن :

$$\tau = \phi_f \tau_0$$

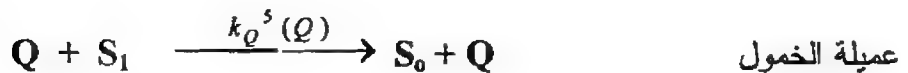
وعندما تتم عملية الخمول بأكثر من طريقة فإن العمر الفعلي (τ) يساوي مقلوب ثوابت السرعة المشاركة في عملية الخمول أي أن :

$$\tau = \frac{1}{\sum_{-1} K_i}$$

ونلاحظ أنه في الحالة التي يكون هناك أكثر من طريقة للخمول لجزيء واحد مثار فإن (ϕ_f) ناتج الفلورة يكون أقل من واحد ، ويكون عمر الحالة المثارة (τ) أقل من عمر الإشعاع .

حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار :

أولاً : لدراسة حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار (S_1) ولفهم (τ) عمر الحالة المثارة وحساب ناتج كم الفلورة نفرض أن :



حيث أن I_0 = سرعة امتصاص الضوء بالإنشعائين / لتر - ثانية

k_r = ثابت سرعة الفلورة

k^s = ثابت السرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة S_1

مما سبق من المعادلات يمكن كتابة سرعة تكون وخمول (S_1) كما يلي :

$$\frac{d(S_1)}{dt} = I_0 \quad (1)$$

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (k_r + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q]) (S_1) \quad \dots\dots (2)$$

ويمكن كتابة المعادلة (2) كما يلي :

$$\frac{-d(S_1)}{dt} = (\sum_i k_i^s) (S_1) \quad \dots\dots (2)$$

حيث أن : $(\sum_i k_i^s) = (k_r + k_1^s + k_2^s + k_3^s + k_Q^s [Q])$

يمكن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات إذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي هذه العمليات اذا كان الإشعاع ثابتاً . ومن تطبيق الحالة المستقرة علي (S_1) ينتج :

$$I_0 = (\sum_i k_i^s) (S_1)$$

$$(S_1) = \frac{I_0}{\sum_i k_i^s} \quad (3)$$

أما ناتج الكم (ϕ_f) فكما يلي :

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة التفاعل}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} = \frac{k_r (S_1)}{I_0}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيمة (S_1) من المعادلة (3) نحصل علي أن :

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

حيث θ_f ناتج الكم في وجود المثبط Q
وحيث أن $\tau_0 = 1/k_f$ (عمر الإشعاع)

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s} \quad \text{وإن}$$

$$\theta_f = \tau / \tau_0 \quad \text{فإن :}$$

وفي حالة عدم حدوث أي تفاعل كيميائي ، وعدم وجود المثبط Q فإن :

$$\theta_f = \frac{k_f}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

نحصل علي :

$$\frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} = \frac{k_f + k_1^s + k_2^s k_Q^s (Q)}{k_f + k_1^s + k_2^s}$$

$$= 1 + \frac{k_2^s Q}{k_f + k_1^s + k_2^s} (Q)$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{\theta_f}{(\theta_f)_Q} = 1 + k_Q^3 (Q) \tau$$

$$\frac{1}{k_f + k_1^s + k_2^s} = \tau \quad \text{حيث}$$

وهذا المقدار وهو عمر الحالة النشطة يمكن قياسه في حالة عدم وجود المثبط (Q) .

ثانياً: دراسة الجزيء في الحالة المثارة (τ_1) حيث هناك عدة عمليات لتثبيط الجزيء النشط ، ومن هذه العمليات :



حيث k_p ثابت سرعة الفسفرة ،

k^1 ثابت سرعة العملية أحادية الجزيئة من الحالة τ_1

ومن المعادلات السابقة يمكن إيجاد ناتج كم الفسفرة كما يلي :

$$\Phi_p = \frac{\text{سرعة الفسفرة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}}$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء نحصل على :

$$\Phi_p = \frac{k_p(\tau_1)}{\sum_i k_i^s(S_i)} \quad \dots (1)$$

وبتطبيق الحالة المستقرة فإن سرعة تكوين τ_1 تصبح مساوية إلى سرعة تثبيط τ_1 أي أن :

$$k_1^s (S_1) = \sum_j k_j^t (\tau_1)$$

وحيث أن

$$\sum_j k_j^t = k_p + k_4^t + k_5^t + k_Q^t$$

وبإعادة ترتيب المعادلة نحصل علي :

$$\frac{(\tau_1)}{(S_1)} = \frac{k_1^s}{\sum_j k_j^t}$$

وبالتعويض من المعادلة السابقة في المعادلة (1) ينتج أن :

$$\theta_p = \frac{k_p}{\sum_j k_j^t} \cdot \frac{k_1^s}{\sum_j k_j^t}$$

وبقسمة المعادلة السابقة علي المعادلة

$$(\theta_f)_Q = \frac{k_f}{\sum_i k_i^s}$$

نحصل علي ناتج كم الفسفرة بالنسبة الي ناتج كم الفلورة أي أن :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_f k_p}{\sum_j k_j^t + k_f} \dots (2)$$

وفي بعض المركبات الكيميائية لا يمكن لها أن تتخلص من الطاقة الزائدة إلا عن طريق الفسفرة في الحالة τ_1 ، وعملية العبور بين الأنظمة والفلورة هما الطريقتان الوحيدتان لتثبيط الجزيء في الحالة (S_1) لذلك فإن :

$$\sum_j k_j^t = k_p$$

والمعادلة (2) تصبح كما يلي :

$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = \frac{k_1^s}{k_f}$$

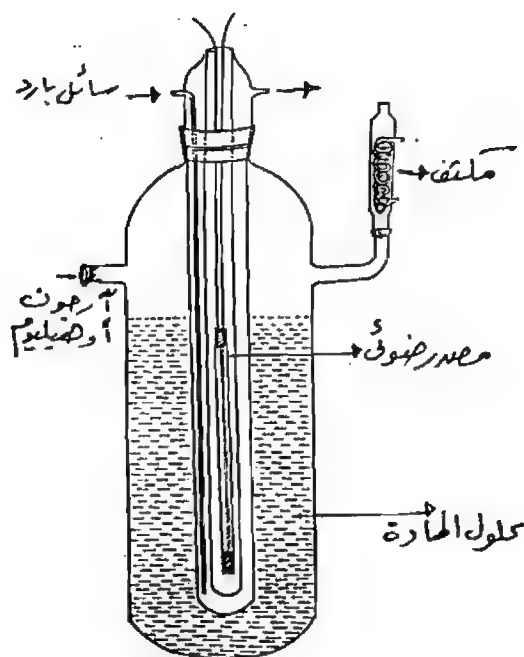
$$\frac{\theta_p}{\theta_f} = k_1^s \tau$$

الكيمياء الضوئية العملية : Experimental photochemistry

هناك بعض المركبات الكيميائية الجديدة يصعب تحضيرها بالطرق العادية . لذلك نستخدم الكيمياء الضوئية في الحصول عليها ، أو لتعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي . ويلزم لأي تفاعل كيميائي ضوئي تعيين وتحليل دقيق الإمتصاص للمادة المتفاعلة لكي يمكن إختيار مصدر الضوء المناسب للتفاعل .

أولاً : تحضير المادة الكيميائية ضوئياً :

يتم إختيار الضوء المناسب الذي تتعرض له المادة المتفاعلة أو محلولها في جهاز كما يلي :



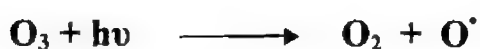
وتعرض المادة المتفاعلة للإشعاع الضوئي لمدة زمنية معينة بحيث يتم الحصول على أعلى نسبة من المادة الناتجة ويلاحظ أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي ، وهناك طريقة أخرى وهي إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات . ونلاحظ إجراء هذه التجارب في جو خال من الأكسجين وكذلك ضرورة أن تكون المواد المتفاعلة خالية من الأكسجين وذلك نظراً لقابلية الأكسجين للتفاعل مع الحالات النشطة إلكترونياً للجزيئات المتفاعلة بالإضافة إلى أن الأكسجين يمتص الضوء الذي يكون الطول الموجي له أقل من 200 نانومتر متفككاً إلى ذرتي أكسجين كما يلي :



وقد تتفاعل ذرة الأكسجين مع جزيء الأكسجين مكونة جزيء أوزون :



وتحدث هاتين العمليتين في محلول عند درجة حرارة سائل النتروجين (-196°C) . ويكون امتصاص الأوزون بسيط في المنطقة المرئية (بالقرب من 600 نانومتر) وبشدة في منطقة الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 نانومتر) ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه في أي من المنطقتين إلى ذرة أكسجين وجزيء أكسجين أي :



فإذا كان الضوء المستخدم في التفاعل يشمل منطقة امتصاص الأكسجين ، فإن وجود الأكسجين يؤدي إلى نتائج غير دقيقة .

ثانياً : تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي :

ولتعيين ميكانيكية التفاعل ، فإن ذلك يتطلب معرفة المواد الناتجة من التفاعل وتعيينها كمياً بواسطة الطرق الكيميائية والكيفية ، وكذلك الكشف عن عمليات الفلورة

أو الفسفرة أو قياس عمريهما ، وأيضاً تعيين ناتج كم الفلورة أو الفسفرة كما يتطلب ذلك إجراء دراسة كمية حول تأثير الظروف المحيطة بالتجربة مثل درجة الحرارة والتركيز وشدة الضوء ونوع المذيب وغير ذلك علي ناتج الكم . وكذلك معرفة المركبات الوسطية التي تتكون أثناء التفاعل باستخدام طريقة التحلل الضوئي ، كما يجب قياس سرعة تكون النواتج ، وتحول المواد المتفاعلة وتأثير شدة الضوء عليها . ولإجراء ذلك يستعمل جهاز يتكون من :

1- مصدر ضوء (A) وهو عبارة عن عدة أنواع منها (أ) مصباح زئبق بضغط منخفض له شدة ضوئية 253.9 نانومتر وآخر طول له الموجي 185 نانومتر ، (ب) مصباح زئبق بضغط متوسط له شدة ضوئية من 200 نانومتر وحتى المنطقة المرئية . (ج) مصباح زئبق بضغط عالي له شدة ضوئية من 240 نانومتر وحتى المنطقة المرئية .

2- غلاف للوقاية من خط الإشعاع ولعدم دخول إشعاع آخر من أي ضوء من الخارج (B) .

3- عدسة حتي يتم الحصول علي إشعاع بصورة متوازية (C) .

4- مرشح (D) للحصول علي ضوء بطول موجي واحد أو حزمة ضوئية ضعيفة . وأحياناً يسمى المرشح بالمونوكروماتور .

5- حاجز طولي به فتحة في الوسط (E) .

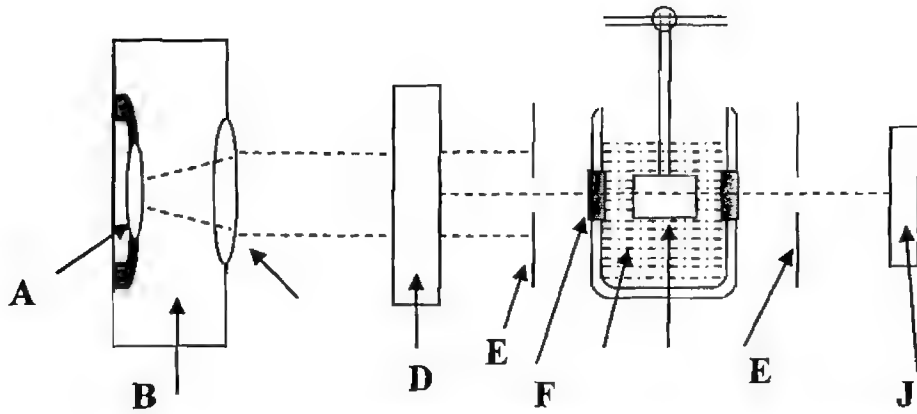
6- شباك أمامي وآخر خلفي من مادة تسمح بمرور الضوء المستخدم ، ويكون مصنوعاً إما من الزجاج العادي الذي يسمح بمرور الضوء حتي طول موجي 320 نانومتر ، أو من زجاج الكوارتز الذي يسمح بمرور الضوء حتي 200 نانومتر (F) .

7- منظم حراري لدراسة التجربة عند درجة حرارة ثابتة (G) .

8- خلية التفاعل تكون مصنوعة من الكوارتز أو زجاج البايروكس (H) .

9- جهاز لقياس شدة الضوء (J) ومن هذه الأجهزة الترموبايل ، والرايوميتر ، والخلية الضوئية ، والأنبوب الضوئي المضاعف وهو ذو حساسية كبيرة أو باستعمال أكتينوميتر كيميائي وهو عبارة عن مركب كيميائي أو محلول لمركبات

كيميائية بناتج كم معلوم ومحدد بدقة . ويجب أن يمتص الضوء بشدة علي مدي واسع من أطوال الموجات بما فيها طول موجة الضوء المستخدم في التجربة . ويحسب مقدار الضوء الممتص I_a من قبل الأكتينومتر الكيميائي باستخدام المعادلة : $I_a = n / \theta$ حيث n عدد المولات المتكونة أو المتفاعلة في الأكتينومتر ، θ ناتج الكم ، وبعد حساب I_a يمكن حساب ناتج كم أية عملية كيميائية ضوئية أخرى ، والجهاز كما في الرسم التالي :

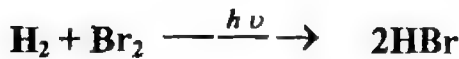


قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية :

Rate law of photochemical reaction :

1- تكوين بروميد الهيدروجين HBr

يمكن توضيح قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية من خلال تكوين بروميد الهيدروجين كما يلي :



حيث يتم تعريض خليط من Br_2 , H_2 للضوء في المنطقة المستمرة من طيف امتصاص البروم والتي لها طول موجي λ [$\lambda < 600 \text{ nm}$] وعند درجات حرارة ما بين $160^\circ C$ الي $218^\circ C$. وتم استنتاج ما يلي :

1- أن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين تكون كما يلي :

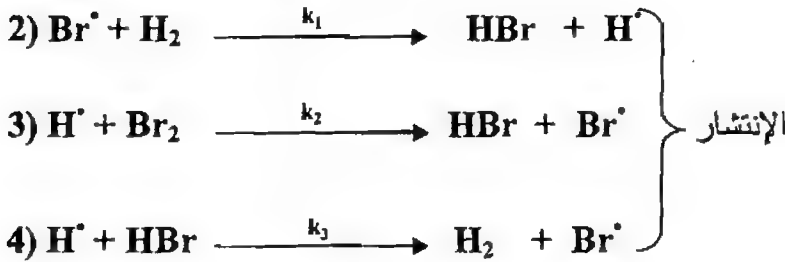
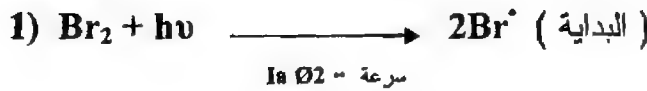
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{\frac{1}{2}}}{1+k'[HBr]/[Br_2]}$$

حيث I_a هي شدة الضوء المستعمل k ، k' ثابتين .

2- أن ناتج كم التفاعل ϕ يزيد بزيادة درجة الحرارة وتصل قيمته الي الضعف عند درجة 200°C وقيمة ناتج الكم هي :

$$\phi = \frac{I}{I_a} \frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][I_a]^{\frac{1}{2}}}{1+k'[HBr]/[Br_2]}$$

ويمكن تفسير ما يحدث في هذا التفاعل من خطوات كما يلي :



حيث ϕ ناتج الكم للعمليات الكيميائية الضوئية الأولية ، k_1, k_2, k_3, k_4 ثوابت سرعة الخطوات 2 , 3 , 4 , 5 و M جسم ثالث يساعد علي اتحاد ذرتي البروم لتكوين جزيء البروم وامتصاص الزائد من الطاقة نتيجة لتكوين Br_2 .
وبناءً علي الميكانيكية السابقة لتكوين بروميد الهيدروجين فإن سرعة تكوينه :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_1 [Br^\bullet] [H_2] + k_2 [H^\bullet] [Br_2] - k_3 [H^\bullet] [HBr]$$

ونظراً لصعوبة تعيين تركيز كلاً من ذرتي الهيدروجين والبروم لشدة فعاليتها لذلك نستخدم طريقة الإستقرار للتعبير عن تركيز المواد الفعالة غير المستقرة بدلالة تراكيز وثوابت سرع يمكن قياسها أي أن

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2I_a \theta + k_2[H][Br_2] + k_3[H][HBr] - k_1[Br][H_2] - 2k_4[Br]^2[M] = 0$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[Br][H_2] - k_2[H][Br_2] - [H][HBr] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$2I_a \theta = 2k_4 [Br]^2 [M]$$

أو

$$[Br] = \sqrt{\frac{I_a \theta}{M k_4}}$$

وللحصول علي [H] نعوض بالمعادلة السابقة نجد أن :

$$[H] = \frac{[H_2] k_1 \sqrt{I_a \theta / k_4 M}}{[Br_2] k_2 + [HBr] k_3}$$

بالتعويض عن قيمة [H], [Br] في معادلة تكوين [HBr] نحصل علي :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \left(\frac{I_a \theta}{k_4 M} \right)^{1/2} \cdot \frac{2[H_2] k_1}{1 + (k_3 [HBr] / [Br_2] k_2)}$$

ونلاحظ أن قانون السرعة الناتج من الميكانيكية المقترحة للتفاعل وهو القانون السابق يكون مشابهاً لقانون السرعة الناتج عملياً حيث أن :

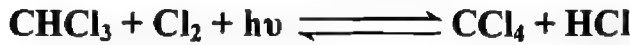
$$k' = 2k_1 \left(\frac{I_a \theta}{k_4 M} \right)^{1/2}$$

وحيث أن تركيز [M] يظل ثابتاً فإن قانون السرعة عملياً هو :

$$k = k_3 / k_2$$

2- تكوين رابع كلوريد الكربون CCl_4 :

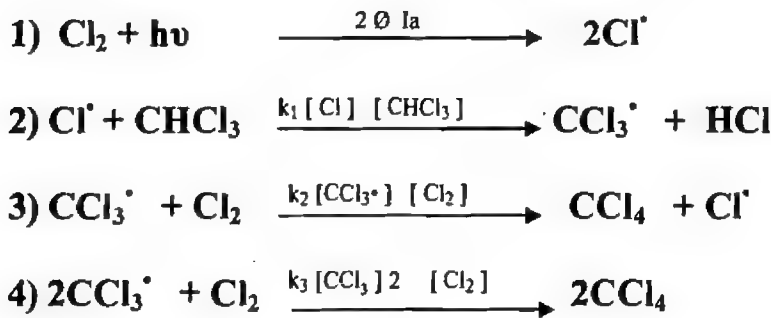
عند دراسة التفاعل الكيميائي الضوئي بين الكلور والكلورفورم في الحالة الغازية في منطقة الإمتصاص المستمر لطيف امتصاص الكلور $[\lambda < 480 \text{ nm}]$ كما يلي :



وجد أن قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k [Cl_2]^{1/2} I_a^{1/2}$$

وأن ميكانيكية هذا التفاعل تكون كما يلي :



وبناءً على الميكانيكية السابقة فإن سرعة تكوين CCl_4 هي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] + [CCl_3^\bullet]^2 [Cl_2]$$

ولإيجاد تركيز $[CCl_3^\bullet]$ نطبق الحالة المستقرة فنحصل على :

$$\frac{d[CCl_3^\bullet]}{dt} = k_1 [Cl] [CHCl_3] - k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] - k_3 [CCl_3^\bullet]^2 [Cl_2] = 0$$

وكذلك يمكن إيجاد تركيز $[Cl]$ فنحصل على :

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2\phi I_a - k_1 [Cl] [CHCl_3] + k_2 [CCl_3^\bullet] [Cl_2] = 0$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نحصل علي :

$$2\theta I_a - k_3 [CCl_3]^2 [Cl_2] = 0$$

أي أن :

$$[CCl_3] = \left(\frac{2\theta I_a}{k_3 Cl_2} \right)^{1/2}$$

وبالتعويض عن تركيز CCl_3 في معادلة السرعة لتكوين رابع كلوريد الكربون نحصل علي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2} + 2\theta I_a$$

ونظراً لصغر قيمة الحد الثاني في المعادلة في الطرف الأيمن فإن المعادلة تؤول إلي :

$$\frac{d[CCl_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{2\theta}{k_3} \right)^{1/2} (I_a)^{1/2} (Cl_2)^{1/2}$$

الحساسية الضوئية :

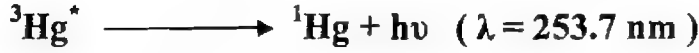
هناك بعض جزيئات أو ذرات لها القدرة القوية علي امتصاص الضوء (A) ، ثم انتقال هذه الطاقة الممتصة بعملية تصادم منها الي جزيء أو ذرة أخرى (B) لا تمتص نفس الطول الموجي للضوء الذي امتصته الذرة أو الجزيء (A) أي :



وتم تطبيق هذه الفكرة في التفاعلات الغازية حيث استخدام بخار الزئبق حيث تمتاز ذرة الزئبق نظراً لعددها الذري الكبير ولأن الإزدواج بين الدوران المغزلي الإلكتروني والمدار كبيراً . فعند تعرض بخار الزئبق لضوء بطول موجي 253.7 نانومتر يحدث الانتقال الإلكتروني كما يلي :



ونرة الزئبق المثارة $^3\text{Hg}^*$ يمكن أن تشع طاقة تنشيط كفسفرة أي :

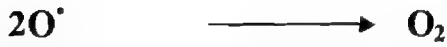
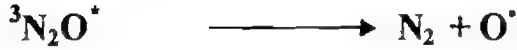


أو أن عملية الفسفرة يمكن أن تثبط وذلك بإضافة بعض الغازات حيث أن ذرة الزئبق المثارة في الحالة الثلاثية وبسبب عدم الدوران المغزلي . فإن عملية تصادم ذرة الزئبق المثارة $^3\text{Hg}^*$ مع الجزيئات أو الذرات العادية سوف يؤدي إلى انتقال الأخيرة إلى الحالة المثارة الثلاثية . ومن أمثلة استخدام ذرة الزئبق $^3\text{Hg}^*$ في تفاعلات الحساسية الضوئية ما يلي :

1- تفكك جزيء الهيدروجين :



2- تفكك أكسيد النتروجين :



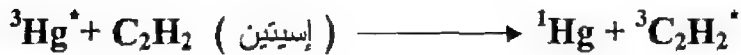
3- تفكك الأمونيا :

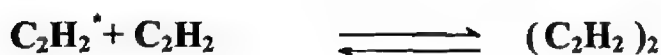
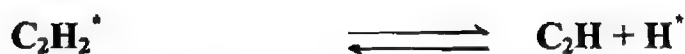


4- تفكك الميثان :

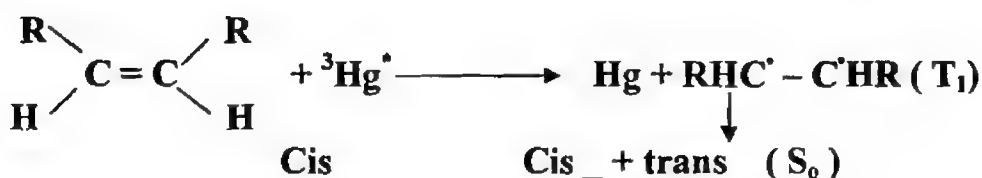


5- تكوين البولمر :





6- تحول الأوليفينات من حالة السيس الي الترانس : (Cis → trans) :



7- تفكك الكحولات الأولية :



8- تفكك الكيتونات والألدهيدات :



وهناك بعض العناصر الأخرى التي تسلك سلوك الزئبق مثل الكاديوم والزنك والصوديوم ، أما في المحاليل فيستخدم البنزوفينون والنفثالين والإنتراسين .

التفاعلات الكيميائية الضوئية : Photochemical Reactions

1- تفكك يوديد الهيدروجين HI :

من خواص جزيء يوديد الهيدروجين بأن له طيف مستمر في مدى الطول الموجي من (207 - 282 نانومتر) ويكون التفاعل في منطقة الطيف المستمر كما يلي :



وقد تم معرفة ميكانيكية هذا التفاعل كما يلي :

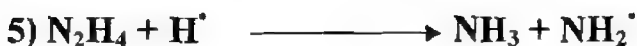
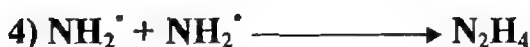
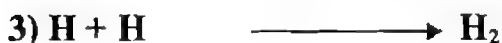


2- تفكك الأمونيا NH_3 :

في هذه الحالة نحتاج الي ضوء موجته أقل من 250 نانومتر . نظراً لقوة الرابطة بين النيتروجين والهيدروجين . ووجد أن تفكك الأمونيا كتفاعل كيميائي ضوئي كما يلي :



وقد اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل وهي :

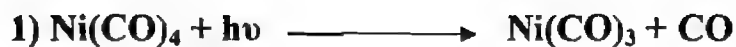


3- تفكك رباعي كاربونيل النيكل $\text{Ni}(\text{CO})_4$

يتفكك رباعي كاربونيل النيكل في محلول رابع كلوريد الكربون CCl_4 الي النيكل وأول أكسيد الكربون بواسطة الضوء له طول موجي من 301 - 366 نانومتر . كما يلي :

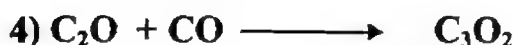
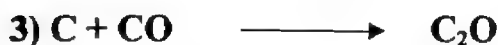


واقترحت الميكانيكية التالية :



4- تفكك أول أكسيد الكربون :

يتفكك أول أكسيد الكربون بواسطة الضوء الذي له طول موجي حوالي 150 نانومتر ووجد أن ميكانيكية هذا التفاعل هي :



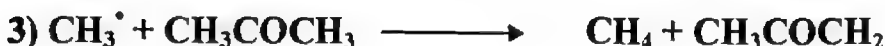
5- تفكك الأسيتون :

يتفكك الأسيتون عند تعرضه لضوء له طول موجي 313 نانومتر بحيث يكون الأسيتون في الحالة البخارية ويتفكك الي أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض من الميثان وثنائي الأسيتيل $(\text{CH}_3\text{CO})_2$.

تأثير درجة الحرارة على تفكك الأسيتون :

أ- اجراء التفاعل عند درجة حرارة 120°C

يتكون أول أكسيد الكربون والإيثان وبعض الميثان كما يلي :



ب- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من 120°C

في هذه الحالة يقل كمية أول أكسيد الكربون ويتكون ثنائي الأسيتيل $(\text{CH}_3\text{CO})_2$ كما يلي :



ج- اجراء التفاعل عند درجة حرارة أعلى من 120°C

يتفكك شق الأسيتيل الحر الي أول أكسيد الكربون وشق الميثيل الحر بالإضافة الي الخطوات السابقة التي تمت في حالة اجراء التفاعل عند درجة حرارة أقل من 120°C .

التصوير الفوتوغرافي :

تستخدم في التصوير صفيحة بلاستيكية أو زجاجية مطلية بمستحلب من مادة حساسة للضوء مثل بروميد الفضة أو خليط من بلورات بروميد الفضة ويوديد الفضة ، ويتكون هذا المستحلب من بلورات بروميد الفضة المعلقة في كحول جيلاتيني وحتى يتم الحصول علي ورق له حساسية خاصة ، يضاف الي هذا المستحلب بعض المركبات الكيميائية الخاصة .

والعملية الكيميائية الضوئية الأساسية في تكوين الصورة علي هذه الصفيحة ، هي تحويل بروميد الفضة الي فضة أي أن :



وتعتمد عملية التصوير (تكوين الصور) علي المدة الزمنية التي تعرض فيها الصفيحة الي الضوء بواسطة آلة التصوير ، فإذا تعرضت الصفيحة لفترة زمنية طويلة فيتحول بروميد الفضة الي فضة ولا تتكون أي صورة ، لهذا لابد من تعريض الصفيحة للضوء لفترة قصيرة جداً حتي يتحول جزء من بروميد الفضة الي فضة مكوناً صورة غير

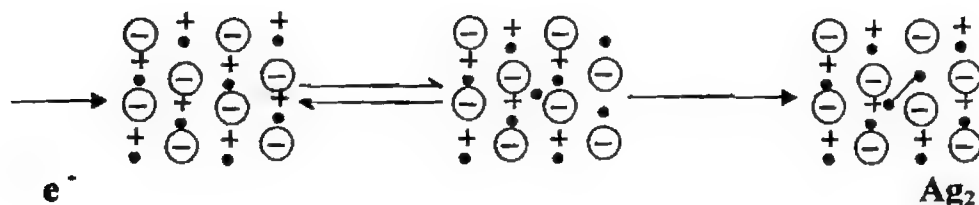
مرئية ، ثم بعد ذلك توضع الصفيحة في محلول مادة مختزلة مثل الهيدروكينون أو أوكزلات الحديدوز لفترة معينة حتي يتحول جزء إخر من بروميد الفضة الي فضة وهذه العملية لابد أن تكون سريعة حتي لا تترسب جميع الفضة فهذه العملية تسمى بعملية الإختزال ثم تأتي بعد ذلك عملية تثبيت الصورة وتتم بإذابة بروميد الفضة المتبقي علي الصفيحة وذلك بوضعها في محلول ثيوكبريتات الصوديوم ، أي تتكون صور للفضة المترسبة وينسب تعتمد علي مقدار الضوء عليها ويصبح بعد ذلك الفيلم معد للطبع .

كيفية تكون الصورة :

تتكون الصورة بناء علي أن التفاعل الكيميائي الضوئي هو تكوين ذرة البروم والكترون بفعل الضوء الساقط كما يلي :



وهذا الإلكترون اما ان يتحد مع ذرة البروم فيتجه التفاعل في الاتجاه العكسي ، أو ان يسير خلال الشبكة البلورية فيقع في منطقة تشوه تحتوي علي ايون الفضة فيتحد معه مكوناً ذرة فضة . وتعرف هذه الذرة بالبقعة الممهدة للصورة كما في الشكل التالي :



حيث أن $\text{Br} = \ominus$ و $\text{Ag}^+ = \oplus$ و $\text{Ag} = \bullet$

وهذا الشكل هو مخطط شبكة بروميد الفضة علي بعدين يوضح كيفية تكون الصورة الجزيئية

ويكون التفاعل كما يلي :



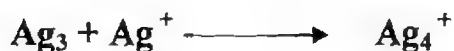
بحيث تكون ذرة الفضة غير مستقرة أي أنها ممكنة التحول الي ايون مرة أخرى كما هو بالشكل . والخطوة الثانية في تكوين الصورة تحدث عندما يصل الكترون آخر الي البقعة الممهدة للصورة أو بالقرب منها بحيث تتكون ذرة فضة أخرى وعند ذلك تتكون الصورة أي :



والخطوة الثالثة هي اتحاد Ag_2 مع ايون فضة مجاور مكوناً الأيون غير المستقر وهذا بدوره يتحد مع الإلكترون الثالث الذي يصل الي المنطقة أي :



ثم يتحد Ag_3 بعد أن يستقر مع أيون فضة آخر مكوناً الأيون المستقر الهرمي Ag_4 وهو الصورة الكامنة .



" أمثلة محلولة "

مثال (1)

إذا علمت أن الطاقة الضوئية اللازمة لإنبعاث الإلكترونات من سطح أحد المعادن ذات طول موجي 350 nm . احسب الطاقة الحركية للإلكترونات في المنطقة من سطح نفس المعدن إذا كانت الطاقة الضوئية ذات طول موجي قدرة 240 nm .

الحل :

$$\frac{1}{2} m_e V^2 + W_0 = h \nu = \frac{1}{2} m_e V^2 = \text{الطاقة الحركية}$$

$$W_0 = \text{طاقة الفوتون} = h \nu , \text{ الطاقة اللازمة لأزاحة الإلكترون}$$

$$E_{350} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{3500 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 5.6 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$E_{240} = \frac{6.6 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{2400 \times 10^{-8} \text{ cm}} = 8.25 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$W_0 = 5.66 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

ولكن

$$h \nu = 8.25 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

$$K.E = (8.25 - 5.66) \times 10^{-12} = 2.59 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}$$

وهذه الكمية هي الطاقة الحركية للإلكترونات المنطلقة من سطح المعدن عند إشعاعه بطاقة ذات طول موجي قدرة 240 nm .

مثال (2)

أوجد وعامل الامتصاص (E) لمذاب في محلول مقدار إمتصاصه 50% من الضوء الساقط الموجه من مصدر ضوئي أحادي اللون بحيث أن طول المسار الضوئي

داخل خلية الإمتصاص يساوي (1 cm) وأن تركيز المذاب في المحلول يساوي (0.1 M) .

الحل :

$$\frac{I}{I_0} = 10^{ECI}$$

من قانون بير - لمبرت

$$\text{Log } \frac{I}{I_0} = ECI$$

حيث E تعبر عن معامل الامتصاص المولي ، فإذا إمتص 50% من الضوء الساقط فإن الضوء للخارج يساوي 50% أيضاً لذا نجد أن :

$$\text{Log } \frac{100\%}{50\%} = E \times 0.1 \times 1$$

$$\therefore \text{Log } 2 = 0.1 E$$

$$E = \frac{0.31}{0.10} = 3.1 \text{ Litrs mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} .$$

مثال (3)

وجد أن حاصل الكم لتجزؤ بخار الأسيتون يساوي 1 في جميع الأطوال الموجية للشعاع الممتص وفي درجة حرارة 150°C . ما هي كمية الأسيتون بالجرامات التي تتجزأ لكل جول من الشعاع الممتص الذي طوله الموجي 254 nm .

الحل :

عدد مولات الأسيتون المتجزأ ولكل سم³ لكل ثانية

$$\emptyset = \frac{\text{عدد المولات المتجزأة}}{\text{الوقت}} = \frac{\text{عدد المولات المتجزأة}}{\text{لكل ثانية}}$$

عدد الأينشتاين الممتصة لكل سم³ لكل ثانية

حيث \emptyset تمثل تجزؤ بخار الأسيتون ، وبما أن طاقة الأشعاع الذي طوله الموجي 254 nm تبلغ :

$$E = h \frac{C}{\lambda} = \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg / sec / quanta}) \times 3 \times 10^{10} \text{ cm / sce}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.078 \text{ erg / quanta}$$

ولما كان الشعاع الممتص يساوي (جول واحد) ويساوي 10^{-7} erg وهذا بدوره يعبر عن مجموع الطاقة الممتصة أثناء الإشعاع لذلك فإن عدد الفوتونات الممتصة (quanta) يساوي مجموع الطاقة الممتصة مقسوماً علي الطاقة الممتصة من قبل جزيئة واحدة وتساوي طاقة الفوتون الممتصة :

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{10^7 \text{ erg}}{0.078 \times 10^{10} \text{ erg / quanta}}$$

ولما كان الأينشتاين الواحد = عدد أفوجادرو من الجزيئات لذلك :

عدد الفوتونات

$$\text{عدد الأينشتاين} = \frac{\text{عدد أفوجادرو}}{\text{عدد الفوتونات}}$$

$$= \frac{1.28 \times 10^{18} \text{ quanta}}{6.03 \times 10^{23} \text{ quanta / Einstein}} = 0.212 \times 10^{-5} \text{ Einstein}$$

$$\therefore \emptyset = 1 = \frac{\text{عدد جزيئات الأسيتون المتجزأ}}{\text{عدد الأينشتاين الممتصة}}$$

$$1 = \frac{X \text{ mole}}{0.212 \times 10^{-5}} \therefore X = 0.212 \times 10^5 \text{ mole / Einstein}$$

ويساوي عدد مولات الأسيتون المتجزئ . وحيث أن :

$$\frac{\text{الوزن (جرام)}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{\text{عدد المولات (X)}}{58}$$

$$\therefore X = 0.212 \times 10^{-5} =$$

$$\text{أي أن الوزن} = 12.296 \times 10^{-5} \text{ جرام .}$$

مثال (4)

سلط شعاع ضوئي ذو طول موجي قدرة 254 nm علي خلية تحتوي علي محلول
حجمه 10 سم³ من حمض السيناميك تركيزة 0.049 M ممزوجاً مع (0.1 M) من
مادة فوسفات اليورانيل وبعد إمتصاص 0.8×10^8 إرج من الإشعاع ، وجد أن تركيز
حامض السيناميك قد إنخفض إلي (0.038 M) . إحسب حاصل الكم ، Ø ، للتجزؤ
الضوئي لحمض السناميك .

الحل :

$$E = h \frac{C}{\lambda}$$

$$= \frac{(6.6 \times 10^{-27} \text{ erg / quanta}) \times 3 \times 10^{10} \text{ cm / sec}}{2540 \times 10^{-8} \text{ cm}}$$

$$= 0.078 \times 10^{-10} \text{ erg / quanta}$$

ولما كان :

الطاقة الكلية

$$\text{عدد الفوتونات} = \frac{\text{طاقة الفوتون}}$$

طاقة الفوتون

$$= \frac{8.0 \times 10^8}{7.8 \times 10^{-12} \text{ erg / quanta}}$$

$$= \frac{1.03 \times 10^{20} \text{ quanta}}{6.03 \times 10^{23} \text{ quanta / Einstein}} = 0.16 \times 10^{-3} \text{ Einstein}$$

لذا فإن عدد المولات المتفاعلة لكل لتر من الحلول يساوي

$$(0.049 - 0.038) \times \frac{10 \text{ ml}}{1000 \text{ ml}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mole / liter}$$

$$\phi = \frac{\text{عدد المولات المتجزئة}}{\text{عدد الأيونات الممتصة}}$$

$$\phi = \frac{1.1 \times 10^{-4}}{1.61 \times 10^{-4}} = 0.65$$

مثال (5)

تم توجيه ضوء ذي طول موجي معين الي خلية الإمتصاص ذات مسر ضوئي يساوي 0.5 Cm فإذا علمت أن شدة الضوء النافذ يساوي 0.25 من الضوء الساقط علي الخلية . إحسب كمية الأمتصاص المولارية للمادة المذابة .

الحل :

$$\frac{I_0}{I} = 10^{ECl} \quad \text{طبقاً قانون بير - لامبرت}$$

شدة الضوء الساقط = I_0 ، شدة الضوء النافذ = $I = 0.25$

$$\frac{1.0}{0.25} = 10^{E \times 0.01 \times 0.5}$$

$$\text{Log } \frac{1.0}{0.25} = E \times 0.01 \times 0.5$$

$$\text{Log } 4.0 = E \times 0.005$$

$$\therefore 0.69 = E \times 0.005$$

$$E = \frac{0.69}{0.005} = \frac{690}{5} = 158 .$$

مثال (6)

وجد أن حاصل الكم لتجزء بخار يوديد الهيدروجين يساوي $\phi = 2$. ما هو عدد المولات من يوديد الهيدروجين التي تتجزأ عند امتصاص طاقة ضوئية قدرها واحد KJ من أشعة ساقطة بطول موجي قدره (253.7) .

الحل :

الطاقة الممتصة من قبل مول واحد من يوديد الهيدروجين تساوي

$$E = h \frac{C}{\lambda} = \frac{(6.03 \times 10^{23})(6.62 \times 10^{-24})(3.0 \times 10^8)}{2573 \times 10^{-8}}$$

$$= 471.6 \text{ KJ / mole}$$

كذلك فإن عدد الأينشتاين الممتصة من قبل مول واحد من HI هو :

$$\begin{aligned} \text{عدد الأينشتاين} &= \frac{\text{الطاقة الكلية}}{\text{طاقة الفوتون الواحد}} \\ &= \frac{1 \text{ KJ}}{471.6 \text{ KJ}} \end{aligned}$$

ولما كان

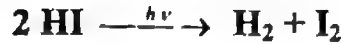
$$\phi_{HI} = \frac{\text{عدد الجزيئات من (HI) المتجزئة (مولات)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}} =$$

$$\frac{2}{471.6} = 4.24 \times 10^{-3}$$

والتي تمثل عدد مولات يوديد الهيدروجين المتجزئة لكل KJ من الأشعة الممتصة

مثال (7)

إذا كان حاصل الكوانتم (الكم) الخاص بتجزؤ يوديد الهيدروجين إلى غازي الهيدروجين H_2 واليود I_2 يساوي (2) وفي درجات حرارية عالية حسب المعادلة :



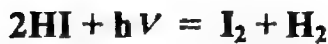
ضع ميكانيكية مناسبة للتفاعل السابق وبرهن من هذه الميكانيكية أن حاصل الكم لهذا التفاعل الكيميائي الضوئي يساوي (2) .

الحل :

الميكانيكية المقترحة هي :



ومن حاصل جمع طرفي المعادلات الثلاث أعلاه نحصل على :



ومن المعادلة الأخيرة نستنتج أن إمتصاص فوتون واحد ($h\nu$) من الطاقة الضوئية يؤدي إلى تجزؤ جزيئين من مركب HI لكي يعطي جزيئة يود وجزيئة هيدروجين وبهذا يمكن البرهنة بأن حاصل الكم لهذا التفاعل الضوئي يساوي 2 :

$$\mathcal{O}_{\text{HI}} = \frac{\text{عدد الجزيئات المتجزئة من (HI)}}{\text{عدد الفوتونات الممتصة}}$$

$$\mathcal{O}_{\text{HI}} = \frac{2}{1} = 2 .$$

" الأسئلة "

- 1- إشرح مع الاستنتاج قانون - لامبرت - بير ؟
- 2- أذكر مع الشرح قانون المكافئ الفوتوكيميائي (أينشتاين) ؟
- 3- إشرح القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية ؟
- 4- بين ما الذي يحدث لذرة مثارة A^* ؟
- 5- إشرح مع الرسم منحنيات الطاقة الكامنة ؟
- 6- إكتب مذكرات عن الأطياف الألكترونية وقاعدة فرانك-كوندن ؟
- 7- بين بالشرح المقصود بتعددية الدوران المغزلي ؟
- 8- تكلم بالتفصيل عن الطرق المختلفة لتبديد طاقة الأثارة ؟
- 9- أكتب ما تعرفه عن عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة ؟
- 10- بين حركية العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار ؟
- 11- إشرح كيف يمكن تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي ؟
- 12- وضح كيف يمكن إستنتاج قانون السرعة للتفاعلات التالية :
 - أ - تكوين بروميد الهيدروجين .
 - ب - تكوين رابع كلوريد الكربون .
- 13- إشرح ما الذي يحدث للتفاعلات الضوئية الآتية :
 - أ - تفكك يوديد الهيدروجين .
 - ب - تفكك الأمونيا .
 - ج - تفكك رباعي كاربونيل النيكل .
 - د - تفكك الأسيتون .
- 15- بين بالشرح كيفية تكوين الصورة ؟

الباب السادس الكيمياء الكهربائية

الباب السادس

" الكيمياء الكهربائية "

Electrochemistry

مقدمة :

تهتم الكيمياء الكهربائية بدراسة الموصلات الأيونية ، وانتقال الشحنة بين الموصلات الأيونية والإلكترونية ، ودراسة انتقال الشحنة بين الموصلات الإلكترونية مثل المعادن والموصلات الأيونية يسمى علم الأقطاب ، فمثلاً إذا كان لدينا قطعة من الخارصين في محلول مائي من كلوريد الزنك . فنجد أن المحلول والمعدن يحتوي كل منها على أيونات الزنك Zn^{2+} التي يمكنها الانتقال بينهما أي بين الصلب والسائل . مما يؤدي إلي تكوين فرق جهد كهربائي بين الصلب والسائل . ويمكن تقسيم المواد من حيث توصيلها للتيار الكهربائي إلي أربع مجموعات هي :

1- الموصلات :-

وهي تلك المواد التي تسمح بمرور التيار الكهربائي دون أن تتحلل به وهي العناصر مثل الكربون والمعادن .

2- المواد العازلة :-

وهي تلك المواد التي لا تسمح بمرور التيار الكهربائي بسهولة ، وهي مركبات تحتوي علي روابط تساهمية مثل المركبات العضوية كالسليكات .

3- أشباه الموصلات :-

وهي تلك المواد المتوسطة بين الموصلات والمواد العازلة .

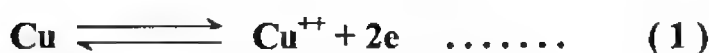
4- الأليكتروليونات :-

وهي مواد توصل التيار الكهربائي ولكنها تتحلل به ، كما أنها تتأين عند ذوبانها في الماء

نظرية نرنست :-

أوضح نرنست أنه عند وضع قضيب من النحاس Cu في الماء النقي فإن بعض

ذرات النحاس ستترك ألكتروليتاتها وتصبح في الماء كأيونات النحاس Cu^{++} وبذلك تزداد الشحنات السالبة علي القطب المعدني ويتكون فرق في الجهد بين المعدن والمحلول . ثم نجد جزءاً من هذه الأيونات في المحلول تعود مرة أخرى الي القطب وتسترد ألكتروليتاتها وتصبح ذرات نحاس تترسب علي المعدن . وسوف يحدث حالة إتزان أيوني زذلك عندما يكون عدد أيونات النحاس التي تعود إلي القطب وتصبح ذرات نحاس يساوي عدد ذرات النحاس التي تتحول في المحلول الي أيونات أي أن :



وعلي ذلك فإن :

$$K = \frac{a_{\text{Cu}^{++}}}{a_{\text{Cu}}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

حيث K = ثابت الأتزان ، a = الفاعلية لكل من المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل .

وهناك علاقة بين ثابت الأتزان الأيوني وبين التغير في الطاقة الحرة كما يلي :

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln k \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث :

ΔF = التغير في الطاقة الحرة .

ΔF° = التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية .

R = الثابت العام للغازات .

T = درجة الحرارة المطلقة .

وطبقاً للديناميكا الحرارية فإن التغير في الطاقة الحرة يساوي مقدار الشغل الكهربائي أي أن :

$$\Delta F = - n F E \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث

n = عدد الالكترولونات المنتقلة أثناء التفاعل .

F = عدد فارادي ويساوي 96.496 كولم .

E = الجهد الكهربائي بالفولت .

وعلي ذلك فإن :

$$\Delta F^\circ = - n F E_0 \quad \dots\dots\dots (5)$$

وبأخذ لوغاريتم المعادلة رقم (3) وبالتعويض عن الطاقة الحرة ΔF° وكذلك ΔF° نجد أن :

$$- n F E = - n F E_0 - RT \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

أي أن :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن قيم الثابت العام للغازات وعدد فارادي . أي أن :

$$E = E_0 - \frac{2.303(8.314)T}{(n)(96.496)} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

وبالتعويض عن درجة الحرارة بـ 298 كلفن فإن

$$E = E_0 - \frac{2.303(8.314)(298)}{(n)(96.496)} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

$$\therefore E = E_0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} \frac{a_{Cu^{++}}}{a_{Cu}}$$

أو

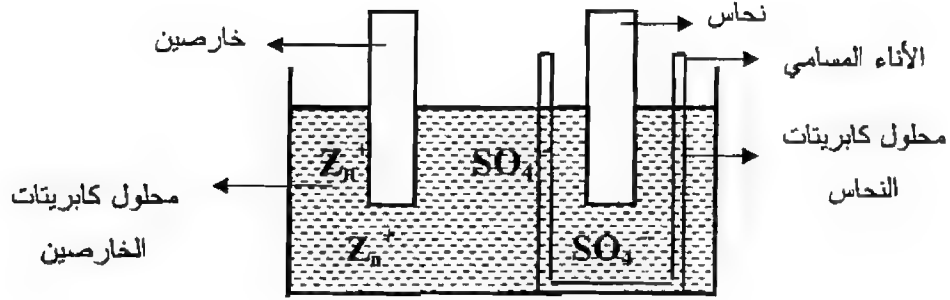
$$E = E_0 - \frac{0.0592}{n} \text{Log} K$$

وهذه المعادلة تسمى معادلة نرنست .

جهد القطب :-

تتكون الخلية الكهروكيميائية من قطبين . الأول عبارة عن إناء مسامي يحتوي علي قطب نحاس في محلول كبريتات النحاس وموضوع داخل إناء أكبر يحتوي علي قطب الخارصين في محلول كبريتات الخارصين كما في شكل (1) .

وحيث أن الأيونات الموجبة الموجودة في الأقطاب المعدنية دائمة الحركة . وعندما تكتسب كمية من الطاقة فإن هذه الأيونات تترك المعدن ومن ثم يتكون عليه عدد من الإلكترونات . ومثال ذلك أيون الخارصين الذي يترك القطب المعدني وعليه زوج من



شكل (1) خلية كهروكيميائية

الإلكترونات ثم تتجذب بعض أيونات الخارصين الي القطب السالب وتترسب عليه ، وهكذا قطب النحاس الموجود في محلول يحتوي علي أيونات النحاس . فإننا نجد أن أيونات النحاس تميل بشدة الي الترسيب أكثر من ميلها الي البقاء في المحلول . أي أن النحاس يصبح مشحوناً بشحنة موجبة .

وهذه الظاهرة التي تزداد فيها قابلية المعدن للذوبان وذلك بإنخفاض تركيز أيوناته من المحلول الموجود فيه . وعند إنتقال أيونات المعدن الموجبة الي المحلول تتكون علي سطحه شحنة سالبة . وتزداد كمية هذه الشحنة وذلك بزيادة قابلية ذوبان المعدن . ويؤدي هذا الإنتقال الي تكوين جهد كهربائي .

وترتبط قيمة هذا الجهد الكهربائي بنوع المعدن وتركيزه ، درجة حرارة المحلول . وعملية ذوبان قطب الخارصين تكون كما يلي :

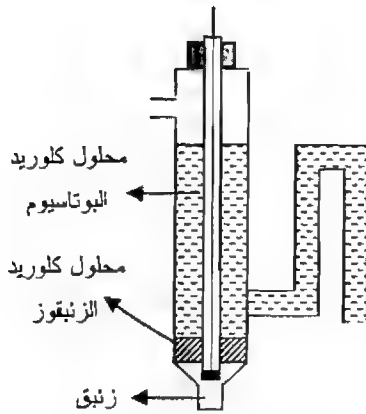


كما أن عملية ترسيب النحاس تكون كما يلي :

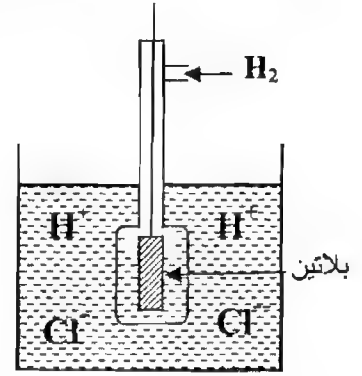


جهد القطب القياسي :-

هو ذلك الجهد الناتج عندما تكون فاعلية المكونات الموجودة وحدة واحدة . ولقد تم إختيار قطب الهيدروجين ، قطباً قياسياً . وذلك لأن قيمة جهد القطب القياسي لقطب الهيدروجين واحدة عند جميع درجات الحرارة . ويتكون قطب الهيدروجين القياسي من قطب الهيدروجين محاط بغاز الهيدروجين عند ضغط جوي واحد . وموجود في محلول يحتوي علي أيونات الهيدروجين عند فاعلية مقدارها وحدة واحدة . حيث يمرر غاز الهيدروجين علي قطب من البلاتين مغطى بالبلاتين الأسود ومغمور في محلول حمض الهيدروكلوريك تركيز واحد عياري وعند درجة حرارة 25م وفي التجارب المعملية يفضل إستخدام قطب الكالوميل بدلاً من قطب الهيدروجين القياسي . ويتكون قطب الكالوميل من قطب من الزئبق مغطى بكوريد الزئبقوز مغمور في محلول أو عياري من كلوريد البوتاسيوم ونسبة قليلة من كلوريد الزئبق علماً بأن جهد قطب الكالوميل هو 0.333 فولت نسبة الي جهد قطب الهيدروجين القياسي الذي قيمته صفر فولت. والرسم التالي يوضح قطبي الهيدروجين القياسي والكالوميل :



شكل (3) قطب الكالوميل



شكل (2) قطب الهيدروجين

والجدول التالي يوضح قيم جهد الأقطاب القياسية لبعض المعادن :

المعدن	صوديوم	بوتاسيوم	كالسيوم	مغنسيوم	الوانيوم	منجنيز	زنك	كروم	حديد	كاديوم	نيكل	نحاس	هيدروجين	زئبق
جهد القطب فولت عند 25	2.7	2.9	2.8	2.4	1.7	1.05	.76	.71	.44	.4	.24	.34	0.0	.79

حساب الجهد الكهربائي

يمكن حساب الجهد الكهربائي للمعادن في محاليل أيوناتها باستخدام معادلة نرنست كما يلي :

بالنسبة للقطب الموجب

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log } a^+ \dots\dots\dots (1)$$

بالنسبة للقطب السالب

$$E = E_0 + \frac{2.303 RT}{nF} \text{Log } a^- \dots\dots\dots (2)$$

حيث E = الجهد الكهربائي للقطب ، n = تكافؤ الأيون
 E_0 = الجهد الكهربائي القياسي ، F = عدد فاراداي
 a^+ ، a^- = تركيز الأيون الموجب والأيون السالب .
 وبذلك تكون العلاقة بين الجهد القياسي للقطب وثابت الإتزان كما يلي :

$$\Delta F^\circ = - RT \ln K \dots\dots\dots (3)$$

حيث ΔF° = مقدار التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية
 R = الثابت العام للغازات ، T = درجة الحرارة المطلقة
 K = ثابت الإتزان

وأيضاً تكون العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة عند الظروف القياسية وكمية الشغل الكهربائي المبذول عند الظروف العادية كما يلي :

$$\Delta F^\circ = - n F E_0 \dots\dots\dots (4)$$

حيث F = عدد فاراداي ، n = عدد الإلكترونات في التفاعل
 E_0 = جهد القطب القياسي
 ومن المعادلتين 3 ، 4 نجد أن :

$$E_0 - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K$$

حساب القوة الدافعة الكهربائية

كذلك يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية (e . m . f) للخلية باستخدام معادلة

نرنست ، فمثلاً الخلية التالية :



نجد أن جهد الخلية يساوي المجموع الجبري لجهد القطبين أي أن

$$E_{\text{Cell}} = E_{01} + E_{02}$$

وحيث أن

$$E = E_0 - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K$$

وبالتعويض

$$E_{\text{Zn}} = E_{0 \text{ Zn}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{a \text{ Zn}^{++}}{a \text{ Zn}^{\circ}}$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{0 \text{ Cu}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{a \text{ Cu}^{\circ}}{a \text{ Cu}^{++}}$$

وبجمع المعادلتين السابقتين نجد أن :

$$E_{\text{Zn}} + E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cell}}$$

$$E_{0 \text{ Zn}} + E_{0 \text{ Cu}} = E_{0 \text{ Cell}}$$

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{0 \text{ Cell}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } \frac{(a \text{ Zn}^{++})(a \text{ Cu}^{\circ})}{(a \text{ Zn}^{\circ})(a \text{ Cu}^{++})}$$

$$E_{\text{Cell}} = E_{0 \text{ Cell}} - \frac{0.05916}{n} \text{Log } K \quad \text{أو}$$

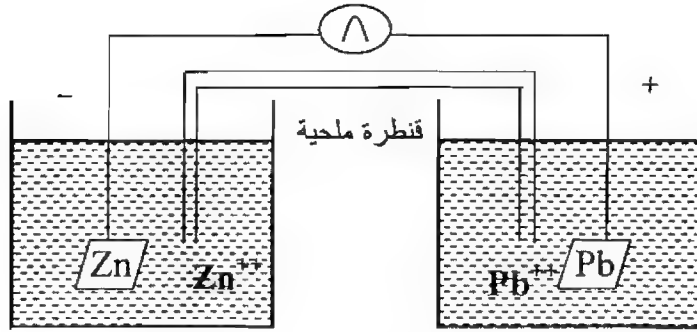
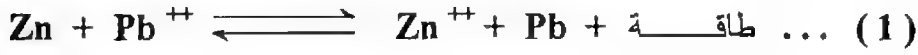
الخلايا الكهربائية :-

يمكن تقسيم الخلايا الكهربائية الي نوعين :

الخلايا الجلفانية وخلايا التحليل الكهربى . أما الخلايا الجلفانية فهي الخلايا التي تنتج التيار الكهربى نتيجة التفاعل الكيميائى . أى هي الخلايا التي تحول الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية . أما خلايا التحليل الكهربى فواضح من تسميتها إنها تعمل بحيث تحول الطاقة الكهربائية الي طاقة كيميائية ويحدث التحليل الكهربى للمحلول وسيكون اهتمامنا هنا على الخلايا الجلفانية فقط .

الخلايا الجلفانية :-

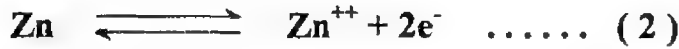
إذا وضعت قطعة من الخارصين في محلول من نترات الرصاص فإن الخارصين يذوب (يتأكسد) بينما يترسب الرصاص (يختزل) مع انطلاق كمية من الحرارة حسب المعادلة :



شكل (4)

أما إذا وضعنا قضيباً من الخارصين في كأس يحتوي علي محلول نترات الخارصين وقضيباً آخر من الرصاص في محلول نترات الرصاص ثم وصلنا المحلولين بواسطة قنطرة ملحية علي شكل حرف U تحتوي علي محلول من نترات البوتاسيوم تكونت خلية جلفانية . كما في الشكل (4) فإذا وصلنا الفلزين بأسلاك موصلة وأميتر علي التوالي فإننا نلاحظ أن مؤشر الأميتر انحرف دلالة علي سريان الكهرباء في الخلية الجلفانية ومعنى ذلك أن قضيب الخارصين يبدأ في الذوبان بينما يترسب الرصاص علي قضيب الرصاص وتنتقل بعض من أيونات النترات من محلول نترات الرصاص الي

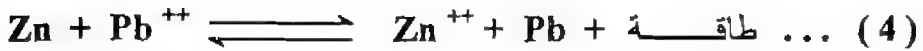
محلول نترات الخارصين للمحافظة علي التعادل الكهربائي للمحلولين . أي إنه في هذه الحالة أيضاً يتأكسد الخارصين حسب المعادلة :



كما تختزل أيونات الرصاص حسب المعادلة :



فإذا جمعنا المعادلتين (2) ، (3) لحصلنا علي المعادلة التالية :

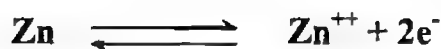


وهي تمثل التفاعل الكلي للخلية وهو نفس التفاعل المبين في المعادلة (1) إلا أن الطاقة المنطلقة من التفاعل في هذه الحالة تكون في صورة طاقة كهربية . أي أن الخلية الجلفانية هي جهاز يمكن بواسطة تحويل الطاقة الكيميائية الي طاقة كهربية وتتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية أو قطبين أحدهما يتم عنده تفاعل التأكسد وهو القطب السالب والثاني يتم عنده الاختزال وهو القطب الموجب وتنتقل الإلكترونات خلال الأسلاك الموصلة من القطب السالب الي القطب الموجب ففي المثال السابق كان قضيب الخارصين المغمور في محلول نترات الخارصين هو القطب السالب وقضيب الرصاص المغمور في محلول نترات الرصاص هو القطب الموجب .
هذه الخلايا خلية دانيال .

خلية دانيال :-

من أبسط وأقدم الخلايا الجلفانية وهي تتكون من قطب من الخارصين مغمور في محلول كبريتات الخارصين وقطب من النحاس مغمور في محلول كبريتات النحاس ويفصل وعاء خزفي أحد المحلولين علي الآخر كما في الشكل (5) وتبلغ القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية حوالي واحد فولت ويكون قطب الخارصين فيها هو القطب السالب

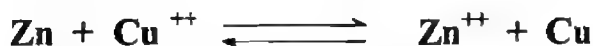
. وقطب النحاس هو القطب الموجب ويمكن تفسير عمل الخلية إذا إختبرنا التفاعل الأيوني عند كل قطب .
وعند إنتقال القطب السالب يجري التفاعل :



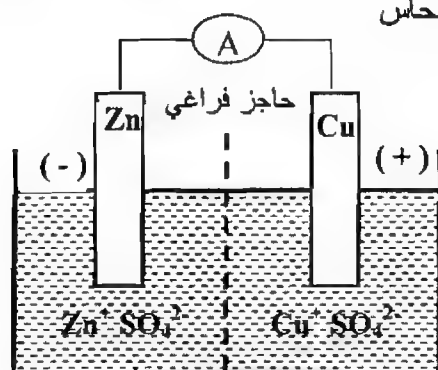
ويذوب الخارصين مكوناً أيوناته الموجبه وتتطلق الأليكترونات . إما عند القطب الموجب فإن أيونات النحاس تختزل الي نحاس حسب التفاعل



وبذلك يكون التفاعل الكلي للخلية هو مجموع تفاعلين الأكسدة : الإختزال :



وينطلق من هذه الخلية بناء علي ذلك 2 فاراداي عندما يذوب جرام ذرة من الخارصين أو يترسب جرام ذرة من النحاس



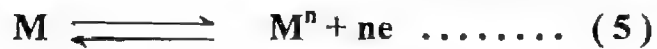
شكل (5)

جهد القطب :-

من المعروف أن التيار الكهربى لا ينتقل من نقطة الي أخرى إلا إذا كان هنا فرق جهد بين نقطتين فمن البديهي إذن أنه لابد من وجود فرق جهد بين القطبين في أي خلية جلفانية حيث أن هذا الفرق في الجهد في الحقيقة القوة الدافعة الكهربائية للخلية . ونظراً لأن القوة الدافعة الكهربائية تختلف من خلية الي أخرى فقد أستنتج (نرنست) أن لكل

قطب جهد معين يعرف جهد القطب ويتوقف علي نوع الفلز وتركيز المحلول وقد أوضح (نرنست) كيف ينشأ جهد القطب كما يلي :

عندما وضع فلز ما في محلول يحتوي علي أيوناته فإن الفلز يميل الي الذوبان في المحلول وفي نفس الوقت تميل أيونات الفلز الموجودة في المحلول الي الترسيب علي سطح الفلز ، وسرعان ما تنشأ حالة إتزان بين الفلز والمحلول عندما يتساوي عدد الأيونات التي تترك سطح الفلز في الثانية مع عدد الأيونات التي تترسب عليه : ويكون تمثيل هذا الإتزان كالآتي :



Cu / Cu²⁺

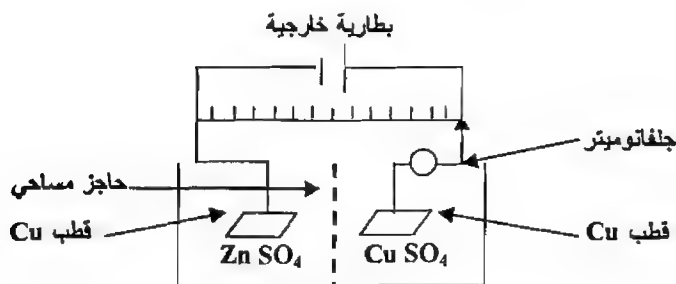
Zn / Zn²⁺



فإذا كان ميل ذرات الفلز الي التأين يفوق ميل أيوناته للتحويل الي ذرات . كما في حالة الخارصين الملامس لمحلول كبريتات الخارصين فنجد أن بعضاً من أيونات الفلز تنفصل منه وتتجه الي المحلول . وبذلك يكتسب الفلز شحنة سالبة نتيجة لتراكم بعض الأيونات عليه كما يكتسب المحلول شحنة موجبة نتيجة لإنشار بعض الأيونات عليه ونتيجة لاختلاف الشحنة بين الفلز والمحلول ينشأ فرق جهد بينما هو جهد القطب ويكون القطب في هذه الحالة هو القطب السالب للخلية . أما إذا كان ميل أيونات الفلز للتحويل الي ذرات يفوق ميل ذراته للتحويل الي أيونات كما في حالة قطب النحاس الملامس لمحلول كبريتات النحاس ونجد بعض أيونات الفلز تترسب علي سطحه فتكسبه شحنة موجبة بينما يكتسب المحلول شحنة سالبة ويكون القطب في هذه الحالي القطب الموجب للخلية .

الخلية العكسية وغير العكسية :-

القوة الدافعة الكهربائية لخلية دانيال 1.09 فولت والتفاعل داخل الخلية هو :



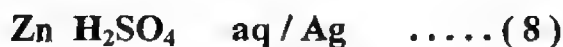
شكل (6)

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية عكسية علي هذه الخلية مقدارها 1.09 فولت فإن التفاعل داخل الخلية يقف ، ولكن إذا زادت عن 1.09 فولت نلاحظ أن التفاعل ينعكس داخل الخلية ويمثل بالمعادلة الآتية :

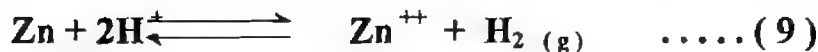


وتسمى الخلية في هذه الحالة بالخلية العكسية .

وإذا أثرت قوة دافعة كهربية مساوية للخلية من مصدر خارجي فإن التفاعل الكيميائي الذي يسري داخل الخلية سوف يقف . وإذا كانت القوة الدافعة الكهربية الخارجية أكبر من القوة الدافعة الكهربية أخرى لا تفي بهذه الشروط تعتبر غير عكسية فمكتلاً الخلايا الآتية :



تعتبر خلية غير عكسية والتفاعل داخل الخلية هو :



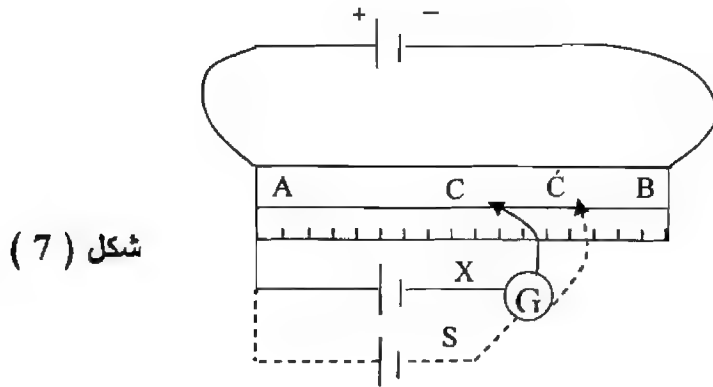
ولكن عندما تتصل الخلية بمصدر خارجي جهده أعلي من جهد الخلية فإن التفاعل يصبح :



قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية :-

لقياس القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن الخلية الجلفانية بدقة تستخدم جهاز يتكون من مرمك ذو جهد كهربى ثابت بطرفى سلك متجانس القطر . وتوصل الخلية المراد قياس القوة الدافعة الكهربائية لها بحيث يوصل قطبها الموجب بنفس الطرف المتصل بالقطب الموجب للمراكم بينما يوصل قطبها السالب بالجلفانوميتر الذي ينتهى بموصل C يمكن إنزلاقه على السلك كما هو واضح فى شكل (7) وعندما لا ينحرف مؤشر الجلفانوميتر فإن ذلك يعنى أن فرق الجهد بين النقطتين A C يتناسب مع القوة الدافعة الكهربائية للخلية بإستعمال الخلية مرة أخرى ثم خلية ويتستون (الخلية القياسية) مرة ثانية يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية للخلية من العلاقة :

$$\frac{e.m.f \text{ of } x}{e.m.f \text{ of } s} = \frac{AC}{AC'} \quad \dots\dots (11)$$



حيث أن القوة الدافعة الكهربائية للخلية القياسية معروفة وكذلك AC طول السلك عند إستعمال الخلية المجهولة x ، AC' هو طول السلك عند إستعمال الخلية القياسية . ومن القانون السابق يمكن تقدير القوة الدافعة الكهربائية للخلية المجهولة x .

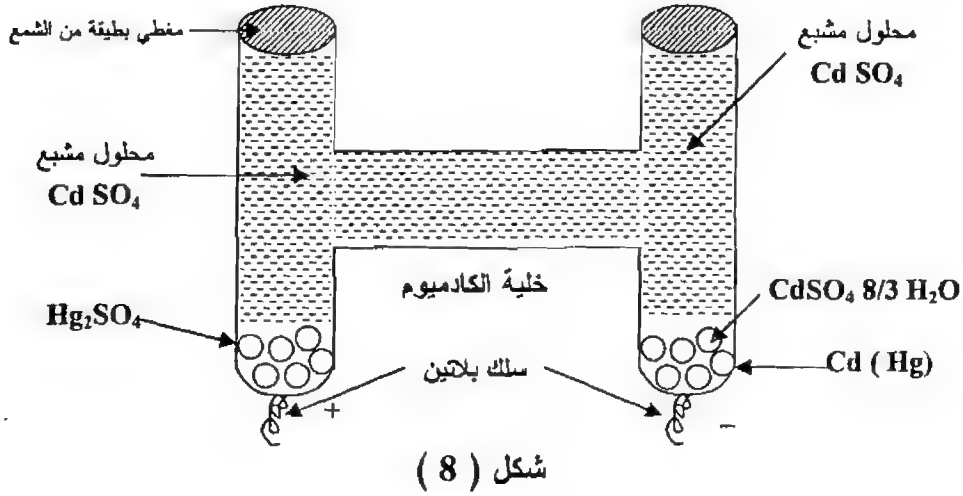
الخلايا القياسية :-

إن دقة قياس القوة الدافعة الكهربائية للخلايا الجلفانية يعتمد أساساً على دقة القوة الدافعة الكهربائية للخلايا القياسية التي تستخدم كمرجع معروف فى القياس . ومن

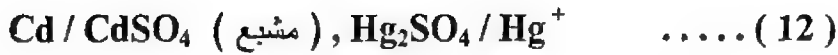
مميزات الخلايا القياسية المستخدمة أنها خلايا عكسية وجهدا ثابت مع الزمن ولها معامل حراري صغير ولا تسبب أي اخطاء أثناء مرور التيار الكهربائي . ومن أمثلة الخلايا القياسية خلية الكادميوم أو وستون ومنها نوعان المشبع وغير المشبع ولكن النوع الشائع في الإستعمال هو النوع المشبع .

خلية وستون أو خلية الكادميوم :-

هذه إحدى الخلايا القياسية شائعة الأستعمال وتتكون من قطب من الكادميوم المغمم (القطب السالب) مغمور في محلول مشبع من كبريتات الكادميوم ، وقطب الزئبق (القطب الموجب) مغطى بطبقة من كبريتات الزئبقوز بعدها محلول كبريتات الكادميوم المشبع كما في شكل (8) .



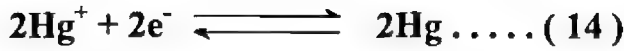
ويعتبر هذا التركيب بالمعادلة الآتية :



فعند مرور التيار من هذه الخلية يذوب الكادميوم ويترسب الزئبق لتفاعلي الأكسدة والإختزال :



عند المصعد (+) إختزال



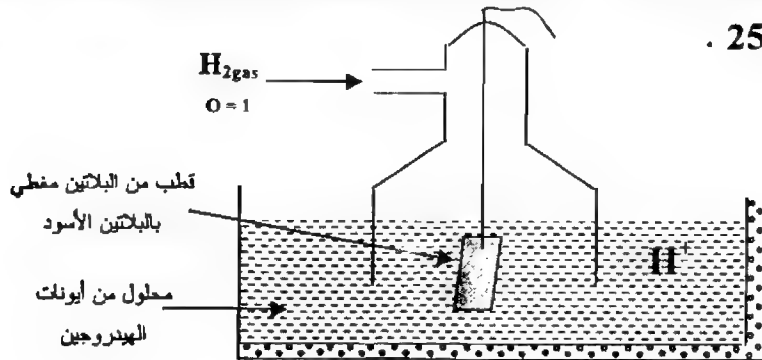
∴ التفاعل العام للخلية عبارة عن مجموع المعادلتين (13) , (14)



وهذا التفاعل يحدث عند خروج التيار الكهربائي عن الخلية ولكن عندما يمر تيار كهربائي خارجي داخل الخلية يحدث التفاعل العكسي لها .

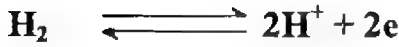
تعيين جهد القطب :-

تتكون الخلية الجلفانية من نصفي خلية ، كلاً منها يكون ما يسمى بالقطب وعلي أحد القطبين تحدث أكسدة وعند القطب الآخر يحدث إختزال ، والجهد الناشئ بين القطب ومحلوله ، يسمى جهد القطب أو جهد نصفي الخلية بالرغم من وجود طريقة دقيقة سهلة لقياس الجهد الكلي لخلية جلفانية كاملة بإستخدام مقياس الجهد إلا أنه لا يوجد طريقة دقيقة مقياس القطب بمفرده وللتغلب علي هذه الصعوبة إعتبر قطب الأيدروجين شكل (9) أساساً لقياس بقية الأقطاب وأعطى قيمة الصفر عندما يكون ضغط غاز الهيدروجين مساوياً 1 جو ونشاط أيون الهيدروجين مساوياً أيضاً الواحد وعند درجة 25 C° .



شكل (9) قطب الأيدروجين

وتفاعل هذا القطب الهيدروجيني القياسي كجزء من الخلية الجلفانية هو :

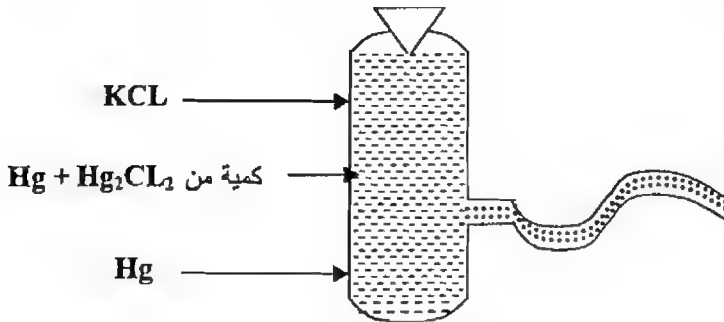


ويكون قطب الأيدروجين القطب السالب أو الموجب في الخلية الجلفانية علي حسب قابلية نصف الخلية الأخرى في إكتساب أو فقد الإلكترونات ومن الجدير بالذكر أن اعتبار جهد الهيدروجين مساوياً الصفر لا يعني أن قابليته للتفاعل في المعادلة السابقة للسريان منعدمة .

ولتعيين الجهد المجهول للقطب في محلوله تنشأ خطوة كاملة تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الهيدروجين القياسي كنصف الخلية الآخر وجهد تلك الخلية يتم تعينه بعد جهاز قياس الجهد ويكون الجهد الناتج هو جهد نصف الخلية المجهولة مباشرة لأن جهد قطب الهيدروجين يساوي صفر .

قطب الكالوميل :-

ويتكون قطب الكالوميل من طبقة من الزئبق النقي تم وضع طبقة من عجينة كلوريد الزئبقوز والزئبق فوقها ويغطي بمحلول كلوريد البوتاسيوم ، وكما أن جهد قطب الكالوميل يتوقف علي درجة تركيز محلول كلوريد البوتاسيوم المستخدم في تحضير القطب . ويوجد ثلاثة أنواع من قطب الكالوميل طبقاً لتركيز محلول كلوريد الماغنسيوم المستخدم فيها . فيقال القطب المشبع والقطب العياري والقطب الغير عياري ولكن القطب المشبع هو الأكثر الأنواع شيوعاً نظراً لسهولة تحضيره كما في الشكل (10)



شكل (10)

وجهد أقطاب الكالوميل المختلفة المقاسة علي أساس مقياس قطب الهيدروجين القياسي ووجد أن هذه الجهود تتأثر بتغير درجة الحرارة وتركيز محلول كلوريد البوتاسيوم .

ولقياس قطب الجهد المجهول في محلوله تنشأ خلية جلفانية تتكون من القطب المجهول كنصف خلية وقطب الكالوميل كنصف آخر وبواسطة مقياس الجهد يعين جهد الخلية مع العلم أن العلم أن جهد قطب الكالوميل المستخدم معروف قيمته بالضبط . لتوضيح هذه الطريقة تستخدم خلية جلفانية تتكون من قطب الزنك وقطب الكالوميل كما في شكل (11) والممثلة بالمعادلة (17) .

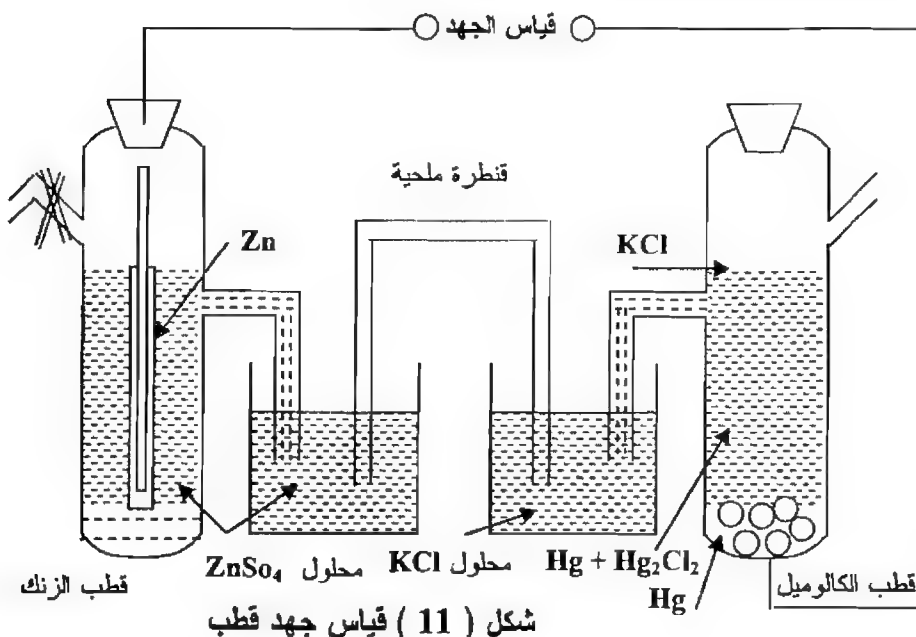


توصل الخلية الجلفانية بمقياس الجهد كما في الطريقة السابقة . ثم يعين الجهد الكلي للخلية من معرفة جهد قطب الكالوميل ويمكن تعيين جهد قطب الزنك .

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{Zn}} + E_{\text{كالوميل}} \dots\dots (17)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{خلية}} - E_{\text{كالوميل}} \dots\dots (18)$$

ومن المعادلة (18) نستنتج قيمة جهد قطب الزنك .



أنواع الأقطاب :-

إن التفاعلات الكهروكيميائية التي تحدث داخل الخلايا الجلفانية تحتوي على أنواع مختلفة من الأقطاب ويتوقف نوع الأقطاب المستخدمة لتكوين خلية على الغرض المستعمل من أجله تلك الخلية وعلى وجه العموم فإن الأقطاب المستعملة في الخلايا المختلفة تنقسم إلى سبعة أنواع :

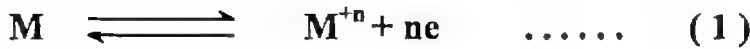
- 1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .
- 2- الأقطاب المملغمة .
- 3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .
- 4- الأقطاب الغازية .
- 5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي على أملاحها الشحيحة الذوبان .
- 6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي على أكاسيدها الشحيحة الذوبان .
- 7- أقطاب الأكسدة والاختزال .

وفيما يلي سوف نستعرض مناقشة كل نوع على حدة :

1- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها .

إن أقطاب هذا النوع تحتوي على الفلزات التي تكون في حالة إتزان مع محاليل من أيوناتها ومن أمثلة هذا النوع أقطاب الزنك ، الكاديوم ، النحاس التي تكون في حالة إتزان مع أيوناتها .

التفاعل العام لأقطاب هذا النوع يمثل بالمعادلة الآتية :



وجهد هذه الأقطاب يعطى بالصورة العامة (حسب معادلة نرنست)

$$E_M = E_M^\circ \frac{RT}{nf} \ln a_{M^{+n}} \quad \dots\dots (2)$$

حيث أن ($a_M = 1$)

وكل قطب من هذه الأقطاب يكون في حالة إتران مع أيوناته وجهد كل قطب يتوقف على نشاط أيوناته الموجودة معه في المحلول .

2- الأقطاب المملغمة .

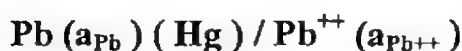
القطب الملمغم عبارة عن محلول من المعدن النقي في الزئبق . ومن مميزات هذا القطب ما يلي :-

1- إنه أنشط من القطب الفلزّي النقي ويحدث الأتران مع أيوناته ويعتبر هذا القطب عكسي بالنسبة لأيونات الموجودة معه في المحلول .

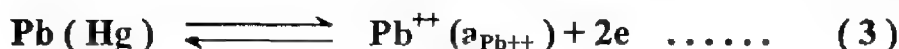
2- نجد أن بعض الفلزات مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم يكون نشاطها في المحاليل المائية كبيراً جداً ولذلك من الصعب عمل قياسات عليها وهي في حالتها النقية ولكن عند مملغمتها نجد أن نشاطها يصبح متوسط وبالتالي يمكن إستخدامها في المحاليل المائية .

3- أن الأقطاب المعدنية تعطي نتائج شاذة تحتوي على نسبة قليلة من الشوائب ولكن عند مملغمتها تعطي نتائج أفضل .

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب المملغمة قطب الرصاص الملمغم . ويتكون القطب من مملغم الرصاص (Hg) Pb المغموس في محلول من أيونات الرصاص ويعبر عن القطب بالرمز



والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب الملمغم E_{H} يعطي بالمعادلة :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Pb^{++}}}{a_{Pb}} \dots\dots (4)$$

حيث أن :

E_a = قطب الجهد المملغم

E°_{Pb} = جهد قطب الرصاص القياسي

$a_{Pb^{++}}$ = نشاط أيونات الرصاص

a_{Pb} = نشاط معدل الرصاص الموجود في المملغم ولا يساوي الوحدة

ملحوظة :

نشاط الفلزات النقية يساوي الوحدة ما عدا نشاط المعادن المملغمة ويمكن كتابة

معادلة (4) على النحو التالي :

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} + \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right)$$

$$E_a = E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \left(\ln a_{Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{Pb}} \right)$$

$$= \left(E^\circ_{Pb} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb} \right) - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}}$$

$$= E^\circ_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots\dots (5)$$

والقيمة E°_a = جهد القطب القياسي المملغم بالرصاص وتساوي :

$$E^\circ_a = \left(E^\circ_{Pb} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \right)$$

ولتقدير قيمة $E^\circ_{Pb/Pb^{++}}$ (الجهد القياسي لقطب الرصاص) تتبع الطريقة الآتية :

تقاس القوة الدافعة الكهربائية لخلية مكونة من قطبين أحدهما من الرصاص والآخر قطب الرصاص المملغم ويغمس القطبين في محلول من أيونات الرصاص الذي يحتوي على نفس التركيب .

(i) جهد قطب الرصاص الناتج .

$$E_{Pb/Pb^{++}} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots\dots (6)$$

(ii) جهد قطب الرصاص المملغم :

$$E_a = E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots\dots (7)$$

(iii) القوة الدافعة الكهربائية للخلية هي الفرق بين الجهدين وتعطي بالمعادلة الآتية :

$$E_{\text{خلية}} = E_{Pb} - E_a \dots\dots\dots (8)$$

بالتعويض عن قيم E_{Pb} , E_a بالمعادلتين 10 , 11 ينتج أن :

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} + E^{\circ}_a - \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{++}} \dots\dots\dots (9)$$

$$E_{\text{خلية}} = E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} - E^{\circ}_a \dots\dots\dots (10)$$

$$E^{\circ}_{Pb/Pb^{++}} = E_{\text{خلية}} + E^{\circ}_a \dots\dots\dots (11)$$

لقد وجد بين العلماء أنه عند استخدام الطريقة السابقة نجد أن جهد القطب القياسي المملغم الرصاص $Pb(Hg) / Pb^{++}$ يساوي 0.1207 فولت عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ وكذلك القوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي 0.0058 فولت . ثم أن قيمة جهد الرصاص القياسي تكون طبقاً للمعادلة (11) عند درجة $25^{\circ}C$

$$\begin{aligned}
 E^{\circ}_{\text{Pb} / \text{Pb}^{2+}} &= E_{\text{خلية}} + E^{\circ}_a \\
 &= 0.0058 + 0.1207 \\
 &= 0.1265 \quad \text{فولت}
 \end{aligned}$$

3- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية :-

ومن أمثلة هذا النوع من الأقطاب قطب اليود الصلب المغموس في محلول من أيونات اليود الموجودة في حالة إتران وكذلك قطب البروم السائل المغموس من أيونات البروميد ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها وتتكون هذه الأقطاب من وعاء زجاجي في أسفله طبقة مكثفة من المادة غير المعدنية وغير الغازية ويوضع الوعاء في محلول من أيونات هذه الأقطاب ويتصل بأسفل الوعاء الزجاجي سلك البلاتين الذي يمتد حتي القمة لكي يتصل بالدائرة الخارجية .

قطب اليود :-

يغمس اليود في محلول من أيوناته ونجد هذا القطب عكسي بالنسبة لأيوناته والتفاعل الذي يحدث عند هذا القطب يعبر عنه :



جهد قطب اليود يعطي بالمعادلة :

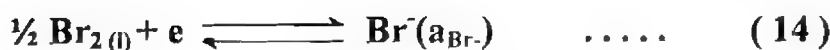
$$E_{\text{I}_2 / \text{I}^{-}} = E^{\circ}_{\text{I}_2} - \frac{RT}{f} \ln (a_{\text{I}^{-}}) \quad \dots\dots (13)$$

حيث أن :

$$a^{\frac{1}{2}}_{\text{I}_2(\text{s})} \text{ يساوي الوحدة}$$

قطب البروم :-

يغمس البروم السائل في المحلول من أيوناته حيث أن هذا القطب عكسي لأيونات البروميد ويمثل تفاعل هذا القطب :



جهد قطب البروم يعطي بالمعادلة :

$$E_{Br_2 / Br^-} = E^\circ_{Br_2} - \frac{RT}{f} \ln (a_{Br^-}) \dots\dots (15)$$

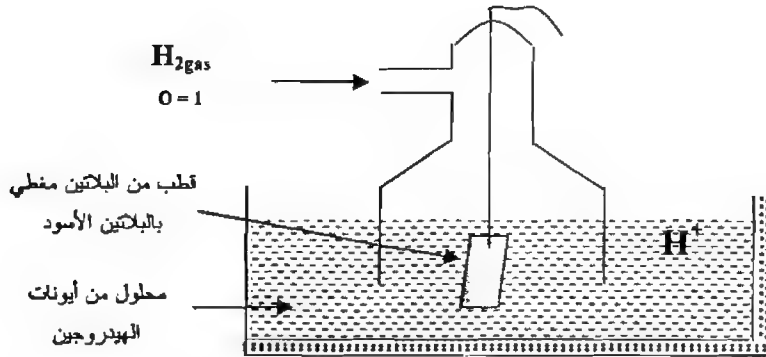
حيث أن : $a^{1/2}_{Br_2}$ يساوي الوحدة

4- الأقطاب الغازية :-

الأقطاب الغازية تتكون من فقائيع الغاز حول سلك أو طبقة رقيقة من البلاتين المغطى بطبقة البلاتين الأسود المغموس في محلول من أيونات الغاز . ونجد أن هذه الأقطاب عكسية بالنسبة لأيوناتها الموجودة في المحلول ما عدا قطب الأكسجين الذي يكون عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل .

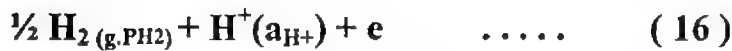
قطب الهيدروجين :- $Pt, H_2 / H^+ (a_{H^+})$

يعتبر قطب الأيدروجين من أفضل الأمثلة للأقطاب الغازية وهو قطب عكسي لأيونات الهيدروجين ويتكون من صحيفة رقيقة من معدن البلاتين المغطاه بطبقة من البلاتين الأسود ويلامسها غاز الهيدروجين ثم يغمس في محلول من أيونات الهيدروجين . ويوجد أشكال كثيرة لقطب الهيدروجين ولكن أكثرها شيوعاً الموضحة في شكل (12) .



شكل (12) قطب الأيدروجين

تفاعل قطب الهيدروجين :



وجهد قطب الهيدروجين يقدر بالجهد القياسي لقطب الهيدروجين ونشاط أيونات الهيدروجين ويعطي بالمعادلة :

$$E_{H_2} = E^{\circ}_{H_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}} \dots\dots (17)$$

وحيث أن $E^{\circ}_{H_2}$ الجهد القياسي لقطب الأيدروجين (عندما يكون ضغط الغاز 1 جو ونشاط أيونات الهيدروجين تساوي الوحدة) يساوي الصفر . فإن المعادلة (17) تؤول الي :

$$E_{H_2} = \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{H^+}}{p^{1/2}_{H_2}} \dots\dots (18)$$

$$E_{H_2} = - \frac{RT}{f} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{f} \ln P^{1/2}_{H_2} \dots\dots (19)$$

وعندما يكون ضغط غاز الأكسجين يساوي 1 جوي $P^{1/2}_{H_2} =$

وبالتالي : $\ln P^{1/2}_{H_2} =$ صفر

∴ معادلة (19) تؤول الي :

$$E_{H_2} / H^+ = \frac{RT}{f} \ln a_{H^+} = \left(\frac{RT}{f} \times 2.303 \right) \text{pH} \dots\dots (20)$$

ونجد أن جهد قطب الأيدروجين في معادلة (20) يعتمد فقط علي نشاط أيونات الهيدروجين الموجودة في المحلول أي الرقم الهيدروجيني (pH)

قطب الكلور :-



قطب الكلور مثل قطب الهيدروجين في سلوكه فهو قطب عكسي بالنسبة لأيوناته ويعبر عن تفاعل الإختزال بالنسبة لقطب الكلور الممثل بالآتي :



جهد قطب الكلور يعطي بالمعادلة :

$$E_{\text{CL}_2} = E^{\circ}_{\text{CL}_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{CL}^-}}{p^{1/2}_{\text{CL}_2}}$$

ونجد أن $E^{\circ}_{\text{CL}_2} / \text{CL}$ لا يساوي الصفر بل يساوي 1.2595 عند درجة 25°C .

قطب الأكسجين :-



وتفاعل قطب الأكسجين هو تفاعل إختزال وهو قطب عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل ويمثل بالتفاعل الآتي :



وجهد قطب الأكسجين يعطي بالمعادلة :

$$E_{\text{O}_2} = E^{\circ}_{\text{O}_2} - \frac{RT}{f} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{p^{1/2}_{\text{O}_2}} \quad \dots\dots (23)$$

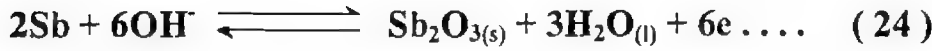
5- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها الشحيحة الذوبان :-

تتضمن أقطاب بعض الفلزات المغطاة بطبقة من أحد أملاحها شحيحة الذوبان ويغمس في محلول من أحد الأملاح المشترك مع الملح الشحيح الذوبان في شقة الحامضي مثل أقطاب الكالوميل (الكالوميل هو الاسم التجاري الذي يطلق علي ملح كلوريد الزئبقوز) KCL , $\text{Hg} / \text{Hg}_2 \text{CL}_{2(s)}$ وقطب الفضة المغطي بطبقة من كلوريد الفضة المغموس في كلوريد البوتاسيوم KCL , $\text{Ag} / \text{Ag CL}_{(s)}$ وقطب الرصاص المغطي بطبقة من كبريتات الرصاص المغموس في محلول من كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 , $\text{Pb} / \text{PbSO}_{4(s)}$ وغيرها من الأقطاب الأخرى . ويسلك هذا النوع من الأقطاب مسلكاً عكسياً بالنسبة لأيونات السالبة وهي بذلك تعتبر أكثر فاعلية ودقة من أقطاب اللافلزات .

6- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها الشحيحة الذوبان :-

هذا النوع من الأقطاب يشبه الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها شحيحة الذوبان ولكن في هذه الحالة نجد أن الفلز يغطي بطبقة من أكسيده والذي يسلك مسلك عكسي بالنسبة لأيونات الهيدروجين H^+ أو أيونات الهيدروكسيل OH^- ومن أهم هذه الأقطاب قطب الأنثيمون وهو يتكون من فلز الأنثيمون المغطاة بطبقة من ثالث أكسيد الأنثيمون وهي ناتجة من أكسدة الأنثيمون بواسطة الأكسجين ويرمز لقطب الأنثيمون بالرمز (a_{OH^-}) , $Sb/Sb_2O_3(s)$. ومن الجدير بالذكر توضيح ما يحدث من تفاعلات ، وهما تفاعلان كما يلي :

أولاً :- تفاعل قطب الأنثيمون OH^- , Sb/Sb_2O_3 العكسي بالنسبة لأيونات الهيدروكسيل OH^- .

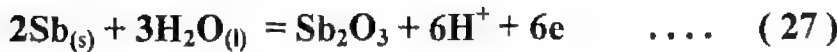


وجهد هذا القطب يعطي بالمعادلة :

$$E_{Sb/Sb_2O_3} = E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{6F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}^6} \dots (25)$$

$$= E^\circ_{Sb/Sb_2O_3} - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}} \dots (26)$$

ثانياً :- تفاعل قطب الأنثيمون H^+ , Sb/Sb_2O_3 العكسي بالنسبة لأيونات H^+ .
يمثل بالمعادلة :



وجهد القطب العكسي بالنسبة لأيونات H^+ يعطي بالمعادلة :

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{6F} a_{H^+}^6$$

$$E_{Sb} = E^{\circ}_{Sb} - \frac{RT}{6F} \ln a_{H^+}$$

علمًا بأن E°_{Sb} عند درجة حرارة $25C^{\circ}$ تساوي -0.3445 فولت .
يعبر عن هذا النوع من الأقطاب بتفاعلات الأكسدة .

7- أقطاب الأكسدة والإختزال :-

وتتكون هذه الأقطاب من طبقة رقيقة من البلاتين التي لا تتفاعل مع المحاليل المغمورة فيها وتحتوي هذه المحاليل علي مخلوط من أيونات ذات رقم أكسدة مختلف ومن نفس النوع مثل وضع البلاتين في محلول يحتوي علي أيونات الحديدوز والحديدك $Pt/Fe^{++}, Fe^{+++}$ أو محلول يحتوي علي أيونات القصديروز والقصديريك Pt/Sn^{++} ، Sn^{+++} ، ونجد أن القوة الدافعة الكهربائية لهذه الأقطاب ناتجة من قابلية إنتقال الأيونات من تكافؤ الي تكافؤ آخر أكثر ثباتاً . التفاعل العام لأقطاب الأكسدة والإختزال يمثل بالآتي :

$$A_{n_1}^{n_1} ne = A_{n_2}^{n_2} \dots\dots\dots (28)$$

حيث أن n_1 رقم التأكسد للأيون المؤكسد ، n_2 تمثل رقم الأكسدة للأيون المختزل بينما n هي عبارة عن التغير في التكافؤ الذي يحدث نتيجة لتفاعل الأكسدة والإختزال أي أن عدد الإلكترونات التي تدخل أو تنتقل من التفاعل والقوة الدافعة لهذه الأقطاب تعطى بالمعادلة الآتية :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

أي أن القوة الدافعة الكهربائية لأقطاب الأكسدة والإختزال تعتمد علي النسبة بين النشاط للأيونات المختلفة التكافؤ .

قياس الأس الهيدروجيني pH :-

عند توصيل نصف خلية الهيدروجين القياسية مع قطب الكالوميل العياري ، فإن جهد الخلية الناتج يساوي 0.2816 فولت عند 25°C . فإذا وضعنا قطب الهيدروجين في محلول غير معلوم تركيز أيونات الهيدروجين به . فيمكن إستخدام جهد الخلية المقاس لحساب تركيز أيونات الهيدروجين وبالتالي الأس الهيدروجيني كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} + E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{Cell}} - E_{\text{Calomel}}$$

$$E_{\text{H}_2} = E^{\circ}_{\text{H}_2} - \frac{0.05916}{1} \text{Log} \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_2}}$$

فإذا كان ضغط الغاز يساوي واحد جو فعند ذلك يكون $1 = a_{\text{H}_2}$ وأيضاً $E^{\circ}_{\text{H}_2} = \text{صفر}$

$$E_{\text{H}_2} = - 0.051916 \text{Log} a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = - \text{Log} a_{\text{H}^+}$$

$$E_{\text{H}_2} = + 0.051916 \text{pH}$$

فإذا كان E_{ref} يمثل جهد القطب المرجح

$$\therefore E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} + E_{\text{ref}}.$$

$$E_{\text{Cell}} = 0.051916 \text{pH} + E_{\text{ref}}.$$

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{Cell}} - E_{\text{ref}}}{0.05916} .$$

والطريقة السابقة في إيجاد الأس الهيدروجيني أكثر دقة من طريقة إستخدام الكواشف الملونة .

الجهد الزائد : Overoltage :-

الجهد الزائد يتكون عندما تكون القوة الدافعة الكهربائية لخلية (مثل الكلور -

هيدروجين القياسية) أقل من جهد التحلل لتكوين هيدروجين وكلور بالتحليل الكهربائي **Electrolysis** أي أن جهد التحليل أكبر بكثير من جهد الخلية وهذا الفرق هو الجهد الزائد . ويعتمد علي طبيعة القطب المستعمل وسطحه . بمعنى أنه عندما يكون سطح القطب أملس يزيد من الجهد الزائد وعندما يكون السطح خشناً يقلل من الجهد الزائد . كما يزداد الجهد الزائد بزيادة كثافة التيار الكهربائي ويقل بزيادة درجة الحرارة . وعند استعمال قطبين من أسود البلاتين يكون الجهد 1.23 فولت في كل حالة عند تحلل الماء بإضافة الكتروليتات مختلفة من الأحماض والقواعد إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين واحد مولر وهو يساوي الجهد لخلية قياسية من الأكسجين والهيدروجين كما يلي :

$$E_{\text{Cell}} = E_{\text{H}_2} + E_{\text{O}_2}$$

$$E_{\text{Cell}} = \text{O} + E_0 (\text{O}_2) - \frac{0.05916}{1} \text{Log} (\text{OH})^-$$

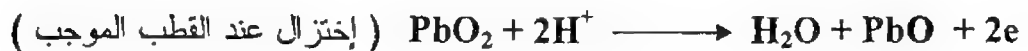
$$E_{\text{Cell}} = \text{O} + 0.401 - 0.05916 \text{Log} (10^{-14}) .$$

$$= 1.229 \text{ فولت}$$

حيث الجهد القياسي التأكسدي للأكسجين = 0.401 فولت .

بطاريات الخزن :- Storage Batteries

أغلب بطاريات الخزن تصنع من شبكية رصاصية تحتوي علي الأنثيمون والباريوم أو معادن أخرى وتتكون من قطب سالب مغطي بالرصاص الأسفنجي الرمادي وقطب موجب مشبع بثاني أكسيد الرصاص PbO_2 في حمض الكبريتيك بتركيز قدره 37% وتكون التفاعلات الكيميائية من أكسدة وإختزال عند الأقطاب كما يلي :



وتتكون كبريتات الرصاص علي كلا اللوحين نتيجة التفاعل



وهناك أنواع أخرى من بطاريات الخزن وهي بطارية خزن (نيكل - كاديوم)
وتستخدم هذه البطارية للراديو الصغير ومصابيح الجيب الكهربائية .

تآكل المعادن : Corrosion :-

التآكل ظاهرة تحدث للمعدن ويعني ذلك تلفها أو تحطمها نتيجة لتفاعل كيميائي ، وقد يحدث مباشر بين المعدن ومادة كيميائية مثل تفاعل غاز الكلور مع الماغنسيوم ، تفاعل غاز الأكسجين مع الكالسيوم والماغنسيوم عند درجات الحرارة العادية ، بينما يحدث هذا التفاعل بين الأكسجين والمعادن الأخرى عند درجات حرارة عالية ويسمى هذا بالتآكل الجاف ولكن أغلب حالات التآكل تحدث نتيجة للتفاعلات الكيميائية في الخلية الكهربائية ويسمى بالتآكل الرطب . وهناك بعض العوامل المهمة المؤثرة علي التآكل والتي لها علاقة بالمعدن وهي : الجهد الكهروكيميائي ، وجود معدن أو مادة أخرى تعمل كقطب سالب ، زيادة جهد المعدن ، نقاوة المعدن ، الحالة الطبيعية للمعدن ، المسافة النسبية لسطح المعدن في حالة القطبين ، قابلية ذوبان المواد الناتجة من عمليات التآكل ، وجود الرطوبة .

مواد التآكل : Corrosion Inhibit :-

هذه المواد تعتبر إحدى الطرق لمعالجة عدد من المشاكل الناتجة عن التآكل وهي مركبات عضوية وغير عضوية ومن المواد غير العضوية مثلاً السيليكا والكرومات والفوسفات والبيورات .

ويمكن توضيح أثر استخدام سيليكا الصوديوم كمانع للتآكل . وذلك عند استخدام شركات البترول لأنبوب طويل جداً لتصريف المياه المالحة وعند ظهور التآكل بهذه الأنبوب يؤدي إلي تبديله وهذا يكلف آلاف الدولارات . ولكن عند إضافة سيليكا الصوديوم بتركيز منخفض إلي هذا الماء المالح يؤدي إلي تقليل التآكل بنسبة كبيرة.

كذلك يمكن إستخدام نترات الصوديوم منفردة أو مع الفوسفات وذلك لمنع تآكل خطوط الأنابيب ، وناقلات المشتقات البترولية الكيميائية .

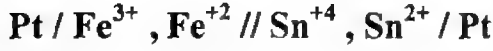
كذلك يمكن إستخدام بنزوات الصوديوم لحماية الفولاذ الطري من التآكل . وأيضاً يستخدم الجير المطفئ Ca(OH)_2 كمانع للتآكل

أما موانع التآكل العضوية فمنها المواد الغردية والقواعد العضوية مثل الأمينات والبريدين ومشتقاتها تكون أيونات موجبة تحتوي علي مجموعات وشقوق حرة ذات طبيعة طاردة للماء . وهناك بعض الأملاح العضوية مثل السترات والنافثينات والمشتقات الأخرى تستخدم كموانع للتآكل .

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :

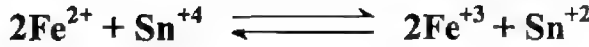
ما هو التفاعل المتمثل في الخلية الكهروكيميائية التالية :



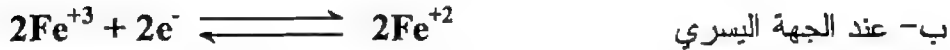
وما هي تفاعلات أنصاف هذه الخلية ؟

الحل :

يمكن تمثيل تفاعل هذه الخلية كما يلي :



ونلاحظ أن الكترولين قد رافقا عملية إختزال أيون Sn^{4+} الي أيون Sn^{2+} وعليه فإن الإتران الألكتروني للمعادلة لابد أن يكون مصحوباً بتكافؤين لأيون Fe^{2+} .
أما التفاعلات المنفردة والخاصة بنصفي الخلية فهي :



مثال (2) :

أوجد قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية E° للخلية التالية :



علماً بأن قيم E° لنصفي الخلية المذكورة $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ و $\text{Pt} / \text{H}^+, \frac{1}{2}\text{H}_2$ هي 0.77 فولت وصفر فولت علي التوالي .

الحل :

من العلاقة العامة التالية :

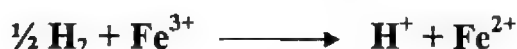
$$E^\circ_{\text{Cell}} = E^\circ_{\text{right}} - E^\circ_{\text{left}}$$

$$E^{\circ}_{\text{Cell}} = 0.77 - 0 = 0.77 \text{ Volt}$$

ولذلك فإن القيمة الموجبة لـ E° تعني بأن مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية سيكون سالب حسب المعادلة :

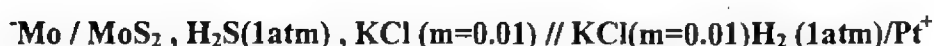
$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ}$$

وعليه فإن التفاعل سوف يجري بصورة تلقائية في اتجاه إختزال أيون Fe^{3+} كما يلي :



مثال (3) :

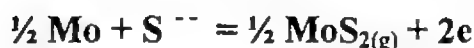
إذا أعطيت الخلية الكهروكيميائية التالية :



فما هو أفضل تمثيل لتفاعل الخلية المذكورة .

الحل :

أن الجهة اليسرى من الخلية (القطب السالب) ستكون مصحوب بالتفاعلات التالية :



بينما سيتحرر غاز الهيدروجين حول الجهة اليمنى لنفس الخلية (القطب الموجب) طبقاً للتفاعل الآتي :



وعليه فإن تفاعل الخلية الكلي يمثل بالمعادلة :



مثال (4) :

إذا أعطيت خلية التركيز الآتية :



حيث // تعبر عن غشاء يسمح بمرور أيونات الهيدروجين

أ- إكتب المعادلات الخاصة بكل من : تفاعلات الأقطاب ، التغير الحاصل في الخلية تبعاً لانتقال أيونات الهيدروجين ثم التفاعل التام للخلية .

ب- إحسب مقدار القوة الدافعة الكهربائية E وذلك عند درجة 25 م° .

الحل :

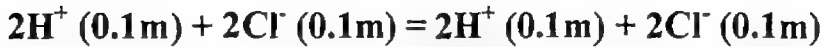
أ - تفاعلات الأقطاب :



التفاعل الناشئ من انتقال أيونات الهيدروجين هو :



تفاعل الخلية التام :



ب- باستخدام معادلة نرنست :

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{H}^{+2}][\text{Cl}^{-2}]}{[\text{H}^{+2}][\text{Cl}^{-2}]} \right)$$

فعند التعويض عن القيم المناسبة لهذه المعادلة مع الأخذ بعين الاعتبار أن قيم كل من :

$$E^\circ = 0, \quad R = 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad n = 2$$

حيث أن E° تساوي صفر لكافة الخلايا المسماة بخلايا التركيز

$$\therefore E = 0 - \frac{0.05915}{2} \text{Log} \frac{(0.1)^4}{(0.1)^4} = 0.118 \text{ Volt}$$

مثال (5) :

في الخلية الكهروكيميائية التالية :



تبلغ قيم جهد أنصافها عند درجة 25 م° كما يلي :

$$\text{Ag} / \text{Ag}^+ = - 0.8 \text{ Volt} , \text{Cd} / \text{Cd}^{2+} = 0.4 \text{ Volt}$$

أ - أكتب معادلة التفاعل الخاصة بالقطين السالب والموجب ثم مثل بمعادلة أخرى عن التفاعل الكامل للخلية ؟

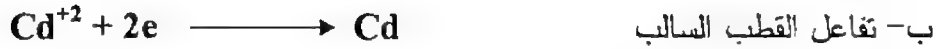
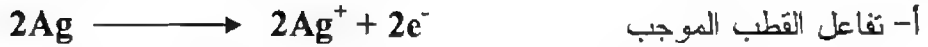
ب- أحسب قيم E° , E للخلية عند درجة حرارة 25 م° .

ج- أوجد مقدار ثابت الإتزان عند نفس الدرجة للتفاعل التالي :

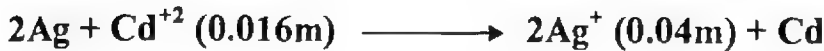


د- إذا كانت قيمة E° لا تتغير تبعاً لدرجة الحرارة ، فوضح فيما لو تكون قيمة E أكبر أو أصغر أو أنها ثابتة عند درجة الحرارة 25 م° .

الحل :



تفاعل الخلية التام



ب- طبقاً للتفاعل المذكور تستخدم معادلة نرنست علي النحو التالي :

$$E = E^\circ \text{Ag}/\text{Ag}^+ - E^\circ \text{Cd}/\text{Cd}^{+2} - \frac{2.303RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{[\text{Ag}^{+2}]}{[\text{Cd}^{+2}]} \right)$$

وبالتعويض نجد أن

$$E = (-0.8-0.4) - \frac{2.303 \times 8.314 \times 298}{2 \times 96500} \text{Log} \frac{[0.04]^2}{0.016}$$

$$E = -1.2 + 0.0295 = -1.17 \text{ Volt.}$$

$$\therefore E^\circ = -0.8-0.4 = -1.2 \text{ Volt.}$$

ج- لإستخراج المعادلة الخاصة بثابت الأتزان :

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ , \quad \Delta G^\circ = -RT \ln k$$

وبالتعويض عن ΔG° في أحدهما نحصل علي المعادلة :

$$n F E^\circ = R T \ln k$$

أي أن :

$$\text{Log } k = \frac{2 \times 96500 \times (-1.2)}{2.303 \times 8.314 \times 298} = -40.57$$

$$\therefore K = 1.73 \times 10^{-41}$$

د- بغض النظر عن قيمة E° لا تتغير تبعاً لدرجة الحرارة فإن معامل لوغاريتم المقطع في معادلة نرنست يتناسب طردياً مع درجة الحرارة وعندها ستزداد قيمة هذا المقطع بارتفاع درجة الحرارة وعند أخذ الإشارة بعين الاعتبار فإن قيمة E عند درجة حرارة 35 م° ستصبح أقل سالبية أي أنها أكبر عدداً من قيمتها عند درجة 25 م° .

" الأسئلة "

- 1- إستنتج معادلة نرنست ؟
- 2- أكتب مذكرات واضحة عن :
 - أ- جهد القطب .
 - ب- جهد القطب القياسي .
- 3- وضح رياضياً كيف يمكن :
 - أ- حساب الجهد الكهربى .
 - ب- حساب القوة الدافعة الكهربائية .
- 4- تكلم بالتفصيل عن الخلية الجلفانية مع الرسم ؟
- 5- أكتب ما تعرفه عن :
 - أ- خلية دانيال .
 - ب- الخلية العكسية وغير العكسية .
- 6- إشرح مع الرسم خلية وستون أو خلية الكادميوم ؟
- 7- تكلم بإيجاز عن :
 - أ- تعيين جهد القطب
 - ب- قطب الكالوميل
- 8- أكتب مذكرات واقعية عن :
 - أ- الأقطاب المملغمة .
 - ب- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية .
 - ج- الأقطاب الغازية .
 - د- قطب الهيدروجين .
- 9- تكلم عن الأقطاب المعدنية التي تحتوي على أكاسيدها شحيحة الزوبان .
- 10- وضح بالتفصيل كل من الجهد الزائد ، تآكل المعادن مع ذكر موانع التآكل .

الباب السابع الكيمياء الغروية

الباب السابع

" الكيمياء الغروية "

Colloidal Chemistry

مقدمة :

أُشتقت كلمة غرويات (Colloides) من الكلمتين اليونانيتين غراء (Colla) ويشبه (eides) أي أنها تمثل علم المواد الشبيهة بالغراء .

تتكون الغرويات من جملة ثنائية يشكل أحد مكوناتها الماء أو وسط الانتشار (Phase Dispersante) . والمكون الآخر عبارة عن جسيمات صغيرة أكبر من الجزيئات الحقيقية وتنحصر أبعادها بين 10 ، 1000 أنجستروم وتسمى الوسط المنتشر (Phase Dispersée) .

تبدو الجمل الغروية متجانسة وتشكل طوراً واحداً بالنسبة للعين المجردة ، ولكن فحص تلك المحاليل بالميكروسكوب يوضح أنها مؤلفة من عدد محدد من الجسيمات الصغيرة تسبح في وسط آخر قد يكون سائلاً أو غازياً ، ولذلك فالمحلول الغروي يشكل مجموعة غير متجانسة كثيرة الأطوار (أو ثنائية الأطوار) علي خلاف المحاليل الحقيقية المتجانسة .

تلعب درجة تشتت الجسيمات دوراً كبيراً في تحديد المجموعات المنتشرة . وتزداد درجة التشتت كلما صغرت أبعاد الجسيمات ، فإذا كانت الجسيمات ترسب خلال فترة زمنية محددة فإنها تشكل المعلقات (Suspensions) أما إذا كانت سرعة ترسيبها غير قابلة للقياس تحت تأثير الجاذبية الأرضية وتشتت جسيماتها في الحركة البراونية للجلمة فإنها تشكل مجموعة غروية .

يشكل محلول التراب في الماء جملة غروية تتمتع جسيماتها بأبعاد لا تزيد عن 10^{-6} سم . وتتكون تلك الجسيمات من مجموعة من الجزيئات المختلفة ولكنها متجمعة ولها بنية ثابتة ضمن الوسط المنتشر (الماء) . وتتشكل أيضاً الجمل الغروية من جسيمات صلبة منتشرة ضمن وسط غازي مثل الدخان والضباب وغيرها . ولكن

سيتركز بحثنا علي المجموعات الغروية في الوسط السائل لأهميتها العملية الكبيرة .

الخواص العامة للغرويات :

- 1- تتمتع بضغط أسموزي صغير جداً .
 - 2- تبعثر الضوء المار عبرها .
 - 3- تنتشر الجسيمات المنتشرة داخل وسط الانتشار ببطئ شديد .
 - 4- تمتاز الغرويات بعدم إستقرارها مقارنة بالمحاليل الحقيقية ولكنها أكثر إستقراراً من المعلقات ويمكن إزالة إستقرارها بإضافة مواد كيميائية تقوم بدور الممثل لجسيماتها وتزيد بذلك سرعة ترسيبها بشكل كبير .
 - 5- تتمتع الغرويات بظاهرة الهجرة الكهربائية مما يدل علي أنها جسيمات مشحونة .
 - 6- تقوم الأغشية نصف المنفذة بفصل الجسيمات المنتشرة عن الوسط المنتشر (الماء) وتسمى تلك العملية فصل الجملة الغروية بالفرز (Dialyse) كما يمكن تسريع تلك العملية بتطبيق حقل كهربائي وتسمى عند ذلك طريقة الفصل بالفرز الكهربائي (Electrodialyse) .
- * إذا أجرينا عملية مقارنة بين المحاليل الحقيقية من جهة والمحاليل الغروية من جهة أخرى نلاحظ أن النوع الأول يتكون من جزيئات أو أيونات منحلّة وتشكل طوراً متجانساً مع المحل (محلول كلوريد الصوديوم ، محلول الفينول ..) ولا تتمتع الجزيئات المنحلّة بأي سطح فاصل مع المحل وتكون درجة تشتتها ثابتة مع الزمن . بينما تحتوي المحاليل الغروية جسيمات لها سطح يفصلها عن المحل وبالتالي فإنها تتمتع بطاقة سطحية وتزداد تلك الطاقة مع إزداد السطح أي مع نسبة الإنتشار للجسيمات المعلقة إلي أن تصبح أبعاد تلك الجسيمات قريبة من أبعاد الجزيئات الحقيقية فنلاحظ هبوطاً مفاجئاً للطاقة السطحية النوعية (الطاقة السطحية لوادة الكتلة) نظراً لإنعدام السطح الفاصل وحدث حالة تجانس بين المادة المنحلة والمحل .

تصنيف المجموعات الغروية :

يمكن تصنيف المجموعات الغروية بطرق كثيرة ، إما اعتماداً علي الحالة

الفيزيائية للجسم المنتشر ولوسط الانتشار ، أو اعتماداً علي الفه الجسيمات المنتشرة للماء حيث تنقسم الي غرويات محبة للماء (**Lyophiles**) أو غرويات كارهة للماء (**Lyophobes**) .ويمكن تقسيمها الي غرويات ذات جسيمات كروية الشكل (غرويات الألبومين ، غرويات كيكوجين ، ..) وغرويات متطاولة الشكل (غرويات السيليوز) ، وأخيراً يمكن تقسيمها تبعاً لدرجة تشتتها وتنقسم الي ثلاثة أنواع رئيسية هي :

- درجة الانتشار الغروية وأبعاد جسيماتها أقل من 10^{-5} سم .
 - درجة انتشار متوسطة وتتراوح أبعاد الجسيمات بين 10^{-4} الي 10^{-5} سم .
 - الجمل غير المتجانسة مجهرياً وتتمتع بجسيمات أبعادها أكبر من 10^{-4} سم .
- بينما تصنف المحاليل المحتوية علي جسيمات تقل أبعادها عن 10^{-7} سم ضمن المحاليل الحقيقية .

(أ) مجموعات غروية محلولة في وسط صلب :

- الطور المنتشر صلب (صلب في صلب) تكون المادة المنتشرة صلبة ومثال عليها الخلائط المعدنية والزجاج الملون الخ .
- الطور المنتشر سائل (سائل في صلب) ، نذكر منها الجبن .
- الطور المنتشر غاز (غاز في صلب) ، الأسفنج ، الفحم النباتي .

(ب) مجموعات غروية منحلة في وسط سائل :

- الطور المنتشر صلب (صلب في سائل) وتعتبر أهم أنواع الغرويات وأكثرها إنتشاراً ومنها محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .
- الطور المنتشر سائل (سائل في سائل) وتعرف بالمستحلبات .
- الطور المنتشر غاز (غاز في سائل) وتعرف بالغرغويات ومنها الصابون في الماء .

(ج) مجموعات غروية منحلة في وسط غازي :

- الطور المنتشر صلب (صلب في غاز) تكون كثافة المادة المشتتة صغيرة مما يسمح للغاز بحملها مثل دخان التبغ والغبار في الهواء .
- ونشير ألي أن الجسيمات يمكن أن تتكون من جزيئات ضخمة (بوليميرات) أو من

تجمع لأنواع مختلفة من الجزيئات (ميسيلاً) .

خواص المحاليل الغروية :

1- الضغط الأسموزي :

سجل العالم نولت في عام 1748 تجربة الشهيرة والتي تمثلت بوضع الكحول في قربة (وعاء مصنوع من مئانة الحيوان) وأغلقها ثم وضعها في ماء نقى ، لاحظ إنتفاخ الوعاء بشكل كبير فسر الظاهرة بأن القربة عبارة عن غشاء نصف نفاذ يسمح بالمرور بينما لا يسمح للكحول بذلك . ويزداد الضغط في داخل الوعاء نتيجة دخول الماء وتسمى تلك الزيادة بالضغط الأسموزي .
غير أن فانت هوف إفترض وجود علاقة بين الضغط الأسموزي والحجم ودرجة الحرارة مشابهة لعلاقة الغاز الكامل :

$$\pi .V = nRT \longrightarrow \pi = CRT \quad \dots\dots\dots (1)$$

حيث تمثل $C = n / V$ تركيز المادة المنحلة مقدره بالمول في ليتر .
عندما نفصل محلولين لهما تركيزان مختلفان (أو محلول ومذيب) بواسطة حاجز نصف نفاذ ، يمرر جزيئات المذيب فقط ، نلاحظ تدفق المذيب عبر الحاجز من المحلول ذي التركيز الأصغر الي المحلول ذي التركيز الأكبر بغية جعل التركيزين متساويين . يلزم إذا تحقيق شرطان لظهور الضغط الأسموزي :
- وجود غشاء نصف نفاذ .
- يجب أن يفصل الغشاء بين محلولين مختلفين في التركيز .

* بتطبيق نظرية الضغط الأموزي علي المحاليل الغروية كما تطبق علي المحاليل الحقيقية ولكن صلاحية قانون فانت هوف محدودة في التراكيز الخفيفة جداً (أقل من

1%) بينما يظهر إنحراف كبير عن القانون في التراكيز العالية . وتعتبرنا ثلاثة مشاكل أساسية عند تطبيق قانون فانت هوف علي المحاليل الغروية :

- 1-كيفية تقدير الوزن الجزيئي في حالة وجود إنحراف كبير عن قانون فانت هوف.
 - 2- هل يمكن تفسير النتائج المستحصل عليها تجريبياً إستناداً الي أبعاد الجزيئات الضخمة (البوليميرات) .
 - 3- هل يمكن أن تقدم النتائج المستحصل عليها من الضغط الأسموزي معلومات كافية عن الروابط القائمة بين الجزيئات الضخمة المنحلة فيما بينها من جهة ، أو من تلك الجزيئات والمحل من جهة أخرى .
- أجر الباحثان ماير ومس ميلان عام 1945 تعديل علي علاقة فانت هوف من أجل المحاليل الغروية الغير كهربية معتمدين علي النتائج التجريبية :

$$\pi = \frac{RT}{\bar{M}n} C + B C^2 + D C^3 + \dots \quad (2)$$

حيث ترمز C الي التركيز الوزني (جم / سم³) و $\bar{M}n$ الي متوسط الوزن الجزيئي العددي و B ، D عبارة عن ثوابت . يمكن إختصار العلاقة السابقة من أجل المحاليل المددة نسبياً بإهمال الحدود المتضمنة لتراكيز قوتها أكبر من الواحد ، وتصبح كما يلي:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{\bar{M}n} + B C \dots \quad (3)$$

تعطي هذه العلاقة متوسط الوزن الجزيئي العددي للجسيم الغروي عند دراسة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز .

التوازن الترسيبي الإنتشاري :

يتعرض الجسيم الغروي الي قوي مختلفة داخل المحلول الغروي وتؤدي تلك القوي الي إنتقال الجسيمات الغروية في اتجاهات مختلفة فهو ينتقل بتأثير الحركة الحرارية العشوائية من التراكيز العالية الي التراكيز المنخفضة ، كما أنه يتميز بحركة

براون الناتجة عن الصدمات التي يتلقاها الجسم الغروي من جزيئات وسط الإنتشار والمتحركة تحت تأثير الحركة الجزيئية الحرارية ، وأخيراً الحركة الترسيبية الناتجة عن قوة الجاذبية الأرضية والمؤثرة علي الجسيمات الغروية .

تعطي العلاقة (4) سرعة إنتشار الجسيمات الغروية (dm / dt) :

$$\frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt} = -D \frac{dC}{dX} \quad \dots\dots (4)$$

حيث ترمز dm الي كمية المادة المارة عبر السطح S خلال الزمن t وترمز dC الي تغير التركيز بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار dX ، ووضعت إشارة الناقص لأن dC تتغير بشكل عكسي مع تغيرات dX . أما D فإنها تمثل معامل الإنتشار والذي أعطاه أينشتاين (Einstein) القيمة التالية من أجل الجسيمات الكروية :

$$D = \frac{R T}{N \cdot 6\pi r \eta} \quad \dots\dots (5)$$

حيث R = ثابت الغازات ، N = عدد أفوجادرو ،
 T = درجة الحرارة المطلقة ، r = نصف قطر الجسم
 η = لزوجة المحل

* تحدث عملية الإنتشار إذا في حالة وجود تدرج في التركيز ضمن المحلول ، تعاكسها عملية الترسيب التي تحدث من الأعلى الي الأسفل للجسيمات المتمتعة بكثافة أعلي من كثافة السائل ، أو من الأسفل للأعلي في الحالة المعاكسة . ويحدث بالنتيجة حالة توازن في الوسط محققاً شرط تساوي مجموع الطاقات الكيميائية طاقة الجاذبية الأرضية فسي كل نقطة من نقاط المحلول :

$$\mu_1 + E_1 = \mu_2 + E_2 = \dots\dots = \mu_i + E_i = \text{Cons.} \quad \dots\dots (6)$$

حيث ترمز μ الي الطاقة الكيميائية و E الي الجاذبية الأرضية أما الأرقام 1, 2, .. i فتشير الي مستويات مختلفة علي طول حقل الجاذبية الأرضية .
تعطي قيمة الجاذبية الأرضية بالعلاقة التالية :

$$E = (m - m^{\circ}) g h N \quad \dots\dots (7)$$

حيث ترمز m الي كتلة الجسيم الغروي و m° الي كتلة السائل المزاح (ظاهرة أرشيدس) ، و g الي تسارع الجاذبية الأرضية و h الي إرتفاع الجسيم عن سطح الأرض و N عدد أفوجادرو .
نفرض أن :

$$m^* = m - m^{\circ} = m \left(\frac{d - d^{\circ}}{d} \right) \quad \dots\dots (8)$$

حيث ترمز d الي الكتلة النوعية للجسيمات المعلقة و d° الكتلة النوعية لوسط الإنتشار ونعلم أن علاقة الطاقة الكيميائية هي :

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln C \quad \dots\dots (9)$$

فإذا درسنا مستويين مختلفين من الوسط الغروي 1 , 2 وإفترضنا حدوث عملية التوازن بينهما فيمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية :

$$RT \ln C_1 + m^* g h_1 N = RT \ln C_2 + m^* g h_2 N \quad \dots\dots (10)$$

وبالتعويض عن m^* بقيمتها و d / m بحجم الجسيم الغروي نحصل علي العلاقة التالية:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{g N}{R T} V (d - d^{\circ}) (h_2 - h_1) \quad \dots\dots (11)$$

وإذا كانت الجسيمات الغروية كروية الشكل فإن :

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{g}{R T} \frac{4\pi r^3}{3} (d - d^0) (h_2 - h_1) \dots\dots (12)$$

حيث ترمز r الي نصف قطر الجسيمات الغروية .

تستخدم تلك العلاقة لحساب أنصاف أقطار الجسيمات الغروية ، كما يمكن

إستخدامها لحساب عدد أفوجادرو تجريبياً بإستعمال جسيمات غروية معروفة الأبعاد .

* نظراً للسرعة البطيئة التي تتحرك فيها الأجسام الغروية بفعل الجاذبية الأرضية نتيجة صغر حجمها فإن إستعمال القوة النابذة ضرورية لزيادة تلك السرعة لتصبح متناسبة مع زمن التجربة . وتستخدم لهذه الغاية المركزية (Centrifugeuse) أو فوق المركزية (Ultracentrifugeuse) .

نعلم أن قوة الجاذبية الأرضية تعطي بالعلاقة التالية في وسط كتلة النوعية ρ :

$$F = m (1 - \bar{V} \rho) g \dots\dots (13)$$

حيث ترمز m الي كتلة الجسيم و \bar{V} الي الحجم النوعي للجسيم الغروي ويساوي بدورة الي الحجم المولي الجزيئي مقسوماً علي أفوجادرو (V / N) . عند وصول الجسيم الي سرعته الحدية تصبح تلك تلك القوة مساوياً الي سرعة الجسيم (dX/dt) مضروبة بمعامل الإحتكاك f :

$$f (dX/dt) = (1 - \bar{V} \rho) m g \dots\dots (14)$$

حيث أن مقلوب معامل الإحتكاك يساوي الي السرعة الموافقة لواحدة القوة .

لنطبق مجال قوي الدفع المركزي علي الجملة الغروية فتصبح العلاقة (14) كما يلي:

$$f . (dX/dt) = (1 - \bar{V} \rho) m w^2 x \dots\dots (15)$$

حيث ترمز w الي السرعة الزاوية

و x الي المسافة عن محور الدوران

و ρ الي الكتلة النوعية للوسط الغروي .

تعتبر الكمية $\frac{dX}{dt} w^2 x$ ثابتة من أجل نوع معين من الجزيئات المحددة . وفي محل معين مع ثبات درجة الحرارة وتسمى ثابت الترسيب (S) وتساوي التي سرعة الترسيب في مجال للدفع المركزي مساوياً للواحد ووحدات ثابت الترسيب (s) تساوي التي 10⁻¹³ ثانية .

وجد العالم ستوكس (Stokes) أن معامل الإحتكاك يعطي بالعلاقة التالي :

$$F = 6 \pi \eta r \quad \dots\dots (16)$$

حيث ترمز η التي معامل اللزوجة . يمكن الإستغناء عن المعامل f بمعامل آخر قابل للقياس التجريبي وتتناسب معه وهو معامل الإنتشار (علاقة 5) . يمكن إذاً الحصول علي علاقة جديدة إعتماًداً علي العلاقتين (13) و (16) كما يلي :

$$M = \frac{R T s}{D (1 - \bar{V} \rho)} \quad \dots\dots (17)$$

تستعمل العلاقة (17) لحساب الوزن الجزيئي إعتماًداً علي سرعة الترسيب . يمكن تطبيق نظرية التوازن الترسيبي الإنتشاري في حالة تطبيق مجال الدفع المركزي أيضاً حيث تتساوي سرعة تحرك الجسيمات للخارج مع سرعة الإنتشار للداخل . تعطي سرعة الترسيب في هذه الحالة بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = C . dX / dt = C w^2 x M (1 - \bar{V} \rho) (1 / f) \quad \dots\dots (18)$$

بينما سرعة الإنتشار فإنها تعطي بالعلاقة التالية :

$$dn / dt = - (R T / f) dC / dX \quad \dots\dots (19)$$

تتساوي السرعتان في حالة التوازن :

$$dC / C = - \frac{M (1 - \bar{V} \rho) w x dX}{R T} \quad \dots\dots (20)$$

بتكامل العلاقة (20) بين الحدين X_2, X_1 نحصل علي ما يلي :

$$M = \frac{2 R T \ln (C_2 / C_1)}{(1 - \bar{V} \rho) w^2 (X_2^2 - X_1^2)} \quad \dots\dots (21)$$

تعطي العلاقة (21) متوسط الوزن الجزيئي الوزني .

الترسيب الحبيبي :

لندرس ترسب الجسيمات الحبيبية المعلقة والتي تزيد أبعادها عن 10^{-4} سم وبالتالي فإنها لا تشترك في الحركة انبراونية . يؤثر علي الجسيم الكروي المعلق قوة تدفعه للأسفل في حالة كون كتلة النوعية d أكبر من الكتلة النوعية لوسط التشتت d° تعطي بالعلاقة التالية :

$$F = 4/3 \cdot \pi r^3 (d - d^\circ) g \quad \dots\dots (22)$$

تزداد سرعة الجسيم بتأثير تسارع الجاذبية الأرضية ويحدث تزايد لقوي مقاومة الوسط للحركة مع إزدياد سرعته تلك :

$$F_2 = f \cdot u = 6 \pi r \eta u \quad \dots\dots (23)$$

وفي مرحلة معينة تتساوي القوتان F_2, F_1 وتصبح السرعة ثابتة :

$$4/3 \cdot \pi r^3 (d - d^\circ) g = 6 \pi r \eta u \quad \dots\dots (24)$$

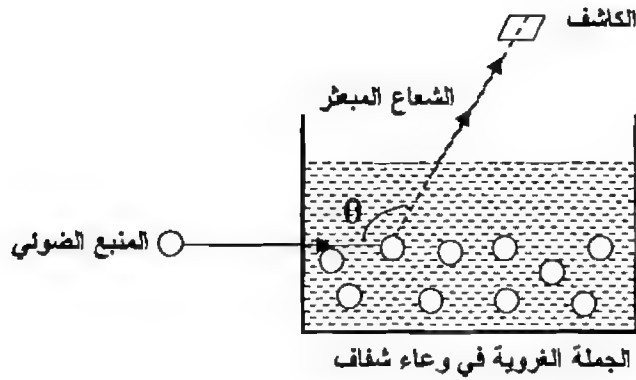
ومنه :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d^\circ) g}{\eta} \quad \dots\dots (25)$$

تستخدم العلاقة (25) لحساب أنصاف أقطار الجسيمات بدراسة سرعة تحركها في الوسط بعد معرفة لزوجة الوسط والكتلة النوعية لكل من الجسم الصلب المذيب . كما أنه بالإمكان تطبيق تلك العلاقة لحساب سرعة صعود الجسيمات الي السطح عندما تكون d° أكبر من d (حالة التعويم) .

الخواص الضوئية للغرويات :

تُعتبر المحاليل الغروية الضوء بدرجة كبيرة ، وكان أول الدارسين لهذه الظاهرة العالم تيندال (1871) وعرفت بإسمه . فلقد أرسل حزمة من الضوء الأبيض عبر جملة غروية من جسيمات الذهب ، وراقب الإشعاعات الضوئية المنطلقة بشكل عمودي علي مسار الحزمة الأصلية والناجمة عن إنكسار الأشعة الساقطة علي جسيمات الذهب . تراقب عادة الأشعة المبعثرة بدلالة الزاوية θ الفاصلة بين مسير الشعاع الساقط علي الجملة الغروية وبين المحور الذي تقاس عنده الإشعاعات المبعثرة (شكل 1) :



(شكل 1) مخطط يوضح قياس الأشعة المبعثرة

تتعلق كمية الضوء المبعثرة علي جسيم ما بسطح ذلك الجسيم . ولقد أعطي العالم ريلاي (Rayleigh) في عام 1871 أول قانون لتبعثر الضوء علي جسيمات صغيرة معلقة ضمن وسط مائع . تتناسب شدة الضوء المبعثر طردياً مع عدد الجسيمات في وحدة الحجم من المائع ، ومع مربع الجسيم الواحد (V^2) ، وتتناسب عكساً مع القوة الرابعة لطول موجة الضوء الساقط (λ^4) :

$$I = I^{\circ} K \frac{n V^2}{\lambda^4} \quad \dots\dots (26)$$

وترمز K الي ثابت متعلق بالمجموعة المدروسة ويتعلق بقرنية إنكسار الطور المنتشر ووسط الإنتشار و I° الي شدة الضوء الساقط و I الي شدة الضوء المبعثر . ونظراً لكون كمية الضوء المبعثرة تتناسب عكسياً مع القوة الرابعة لشدة الضوء فإن الضوء وطول الموجة القصيرة (الضوء الأزرق) يتبعثر بشكل أكبر من الضوء ذو الموجة الطويلة (الضوء الأحمر) ، وهذا ما يفسر اللون الأزرق للسماء واللون الأحمر للشمس عند غروبها .

تتناسب كمية الضوء الكلية المبعثرة في كل الإتجاهات والناجمة عن مرور حزمة ضوئية علي جملة غروية أو معلق مع درجة التعكر (Turbidite) للجملة . لنفرض أن حزمة ضوئية كثافتها I° عبرت محلول سمكه X وكانت كثافة الضوء النافذ دون تبعثر I فإن :

$$I / I^{\circ} = e^{-tX} \quad \dots\dots (27)$$

نلاحظ أن هذه العلاقة متشابهة لعلاقة إمتصاص الضوء (علاقة بير لامبير) .

لزوجة المحاليل الغروية :

تتعلق لزوجة المحاليل الغروية بأبعاد وشكل الجسيمات ويعتمد عليها كثيراً في دراسة محاليل الجزيئات الضخمة (البوليميرات) . أعطي العالم أينشتاين في عام 1906 علاقة تربط بين لزوجة المحلول η ولزوجة المذيب η° والتركيز الحجمي φ من أجل الجسيمات كروية الشكل :

$$\eta = \eta^{\circ} (1 + 2.5 \varphi) \quad \dots\dots (28)$$

تسمى النسبة η / η° اللزوجة النسبية ويرمز لها بالرمز η_{rel} أما الكمية $1 - \frac{\eta}{\eta^{\circ}}$ فإنها ترمز الي التزايد النوعي للزوجة نتيجة وجود الجسيمات الغروية ويرمز لها

بالرمز η_{sp} . وإصطلح علي تسمية نسبة اللزوجة النوعية الي التركيز الوزني عندما ينتهي التركيز الي الصفر ($\frac{\eta_{sp}}{C} \rightarrow 0$) باللزوجة المميزة ويرمز لها بالرمز $[\eta]$ وتساوي الي :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \frac{\eta^o - 1}{C} \dots\dots (29)$$

حيث ترمز C الي التركيز الوزني ويقدر بـ جم/سم³ . وتحسب قيمة اللزوجة المميزة برسم القيم التجريبية لـ η_{sp} بدلالة التركيز الوزني C وتمديد المنحني البياني حتي يتقاطع مع محور العينات وتكون نقطة تقاطعة تلك مساوية الي $[\eta]$. وربط العالم Staudinger في عام 1932 بين اللزوجة المميزة والوزن الجزيئي للجسيمات المعلقة في العلاقة التالية :

$$[\eta] = K M \dots\dots (30)$$

وتم تعميم العلاقة فيما بعد لتصبح أكثر شمولية من العلاقة السابقة :

$$[\eta] = K M^a \dots\dots (31)$$

حيث ترمز K الي ثابت يخض نوعاً معيناً من الجزيئات الضخمة (البوليميرات) و α كمية تعبر عن الشكل الهندسي للجزيئات الضخمة المنحلة ، و M للوزن الجزيئي .

الخواص الكهربائية وإستقرار الغرويات :

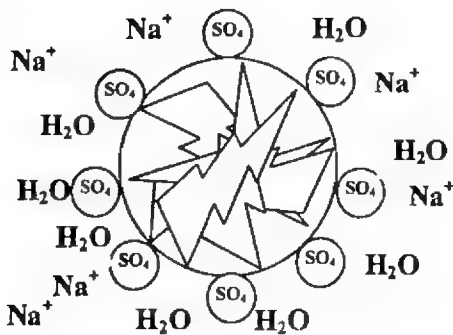
تحمل الجسيمات الغروية شحنة كهربائية فالغبار الموجود في الهواء وقطرات الماء المشكلة للغليوم كلها مشحونة كهربائياً ، ويستثني منها بعض محاليل الجزيئات الضخمة إذا وضعت الدقائق الغروية في حقل كهربائي ، ودرست حركة جسيماتها بإستعمال المجهر الإلكتروني ، يلاحظ أن بعضها يتجة نحو القطب السالب بينما البعض

الآخر يتجه نحو القطب الموجب وتسمى هذه الظاهرة بالهجرة الكهربائية (Electrophoresis) .

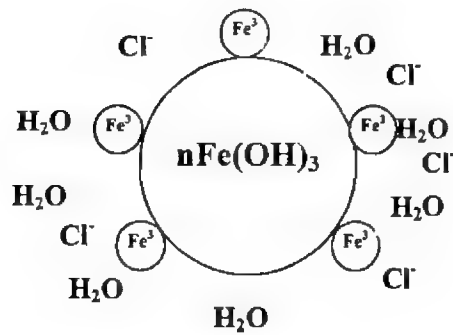
تحتوي الغرويات المتجانسة كيميائياً دقائق موحدة الشحنة ، أما سالبة أو موجبة . وتكتسب شحنتها إما بتأين الجزيئات المشكلة لها أو بامتزاز نوعي لأيونات قادمة من الوسط المذيب .

* أكدت الدراسات المتعاقبة لتلك الدقائق الغروية أنها تتشكل من طبقتين أساسيتين ولذلك عرفت النظرية بإسم الطبقة الثنائية الكهربائية وهكذا فالجسيم الغروي ليس جسيماً منتشراً ومؤلفاً من عدد كبير من الجزيئات ذات صفات فيزيائية معينة فحسب ، ولكنه يشكل معقد تكون فيه مادة الطور المنتشر (نواة الجسيم) على علاقة فيزيائية كيميائية محددة مع وسط الانتشار (المذيب) تربطهما طبقة ثنائية كهربائية من الأيونات ويربطهما في بعض الأحيان غلاف مئين من جزيئات المذيب ، يسمى هذا المعقد المؤلف من مواد مختلفة وربطة ببعضها البعض بالميسيل (Micelle) .

يشكل هيدروكسيد الحديد في الماء جسيمات غروية موجبة ناتجة عن إمتزازه لأيونات الحديد الثلاثة Fe^{+3} (شكل 2) . بينما يشكل مركب دوديسيلسولفات الصوديوم (Dodecylsulfate Sodium) جسيمات غروية مشحونة سلباً نتيجة عملية التأين للجزيئات المشكلة لتلك الجسيمات وإستقرار أيونات الكبريتات السالبة على السطح (شكل 3) .



شكل 3 ميسيل سالبة لدوديسيلسولفات



شكل 2 ميسيل موجبة لهيدروكسيد الحديد

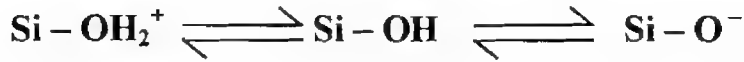
يمكن توزيع مصادر الشحنة الكهربائية على الجسيمات الغروية إلى أربعة مصادر هي:

1 - إمتزاز عنصر علي سطح الجسم الصلب معطياً دقبة مشحونة أمثلة : هيدروكسيد الحديد الوارد أعلاه (شكل 2) .

يتميز يوديد الفضة بوجود كمية زائدة من يوديد البوتاسيوم وأيونات اليود ويعطي غرويات سالبة الشحنة ، بينما هو يمتز الفضة إذا كانت الكمية الزائدة في الوسط من نترات الفضة ويعطي جسيمات غروية مشحونة إيجابياً .

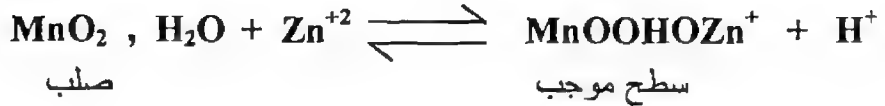
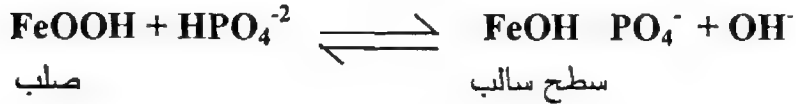
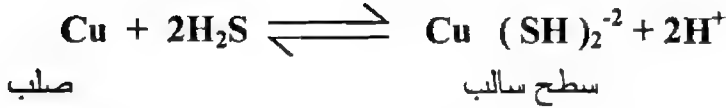
2- تتمتع بعض الجسيمات الصلبة بسطح يحتوي علي مجموعات قابلة للتأين (SO_4^- , NH_2 , COOH , OH) وتتعلق الشحنة لبعض المركبات بقيمة pH الوسط .

أمثلة :- مركب دوديسيلسولفات الصوديوم الواردة أعلاه (شكل 3) .
- يعطي السيليس جسيمات موجبة أو سالبة تبعاً لقيمة pH الوسط



3- تفاعل كيميائي بين مادة مذابة والسطح الصلب .

أمثلة :



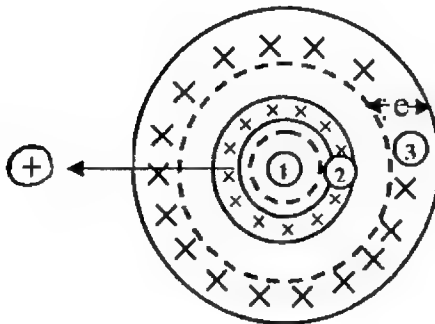
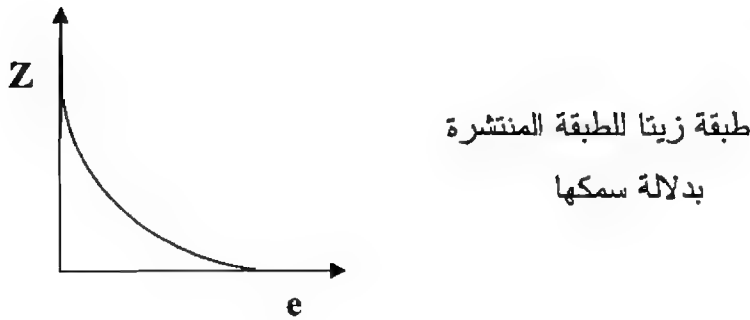
4- ظهور خلل في البنية البلورية نتيجة إحلال ذرة مكان ذرة أخرى مختلفة معها بالتكافئ ضمن البنية البلورية لأكسيد المعدن مما يؤدي الي ظهور شحنة كهربائية علي الذرة المبدلة .

أمثلة :- يعطي إحلال ذرة من الألومونيوم مكان ذرة من السيليسيوم في داخل البنية البلورية للسيليس شحنة سالبة .

- إحلال ذرة مغنسيوم مكان ذرة ألومونيوم في داخل الألومين يؤدي الي ظهور شحنة سالبة .

* عندما تتواجد الجسيمات المشحونة داخل الوسط المائي ، فإنها تقوم بعملية جذب كهربائي للأيونات المخالفة لها بالإشارة وتوجيهه لجزيئات الماء القطبية القريبة منها ، وتدفع الشحنات المخالفة لها بعيد عن الميسلا . تثبت الميسلا علي سطحها الأيونات المعاكسة لها وعدد من جزيئات الماء مشكلة الطبقة الثابتة ، بينما يتكون حولها خيمة من الأيونات المعاكسة لها بالإشارة وتسمى الطبقة المنتشرة ، وتكون المجموعة بكاملها (الجسيم الأصلي مع الطبقة الثابتة والطبقة المنتشرة) متعادلة كهربياً (شكل 4) .

- 1- الجسيم الأساسي وشحنته الأساسية .
- 2- الطبقة الثابتة .
- 3- الطبقة المنتشرة وسمكها .



شكل (52) الدفينة الغروية وطبقاتها الثلاث (الميسلا)

إذا تعرضت الجملة الغروية لحقل كهربائي بغمس القطبين في داخل الجملة الغروية ، تهاجر الدقائق المشحونة باتجاه القطب المخالف لها بالإشارة ، حاملة معها الطبقة الثابتة وجزيئات الماء الملتصقة بها . تتناسب سرعة الهجرة الكهربائية تلك مع الطاقة المطبق علي القطبين مقسوما علي المسافة بينهما ، كما تتناسب أيضاً مع الطاقة الموجودة بين سطح الجملة المتحركة من جهة والسطح الخارجي للطبقة المنتشرة وهو ما نسميه بالطاقة الإلكتروحركية أو طاقة زيتا (Potentiel Zeta) وتعطي بالعلاقة التالية :

$$Z = \frac{K e q}{D} \dots\dots (32)$$

حيث z = الطاقة الإلكتروحركية e = سمك الطبقة المنتشرة
 q = شحنة الجملة المتحركة من أجل واحدة السطوح .
 D = ثابت العزل الكهربائي K = ثابت متعلق بحجم الجسيم ويساوي
 الي 4π للجسيمات الكروية الكبيرة و 6π للجسيمات الكروية الصغيرة .
 وتعطي حركية الهجرة الكهربائية m بالعلاقة التالية :

$$m = \frac{V}{P} \frac{Z D}{K \mu} \dots\dots (33)$$

حيث ترمز V الي سرعة الهجرة الكهربائية (سرعة تحرك الجسيم) و P مقدار تدرج الطاقة (قيمة الطاقة بين القطبين مقسومة علي البعد بينهما) و μ الي اللزوجة .
 وتبديل قيمة Z بما يساويها تصبح العلاقة (33) كما يلي :

$$m = \frac{e q}{\mu} \dots\dots (34)$$

ويرتبط إستقرار وثبات الجسيم المعلق بقيمة الطاقة الإلكتروحركية (طاقة زيتا) أو بسرعة الهجرة الكهربائية . تتمتع المعلقات الثابتة بطاقة الكتروحركية من مرتبة 50 ميلي فولت ، بينما يعطي الطاقة لأقل من 20 ميلي فولت معلقات غير ثابتة .

تتم عملية إحداث حالة عدم إستقرار للمعلق الغروي بإنقاص قيمة الطاقة الإلكترونية وذلك بضغط الطبقة المنتشرة أو تكبير الطبقة الثابتة مما يخفف من تأثير الشحنة المركزية للجسيم المعلق وبالتالي تحدث حالة عدم إستقرار للجملة الغروية تقود الجسيمات الغروية الي التجمع مع بعضها البعض (حالة تكتل) وتكوين جسيمات أكبر حجماً ووزناً مما يزيد من سرعة ترسيبها . وتستعمل لهذه الغاية الكهروليات مثل أيونات الحديد والألومونيوم وغيرها .

قياس أوزان الجزيئات الضخمة (البوليميرات) المشكلة لمحلول غروي :

تتكون الجزيئات الضخمة (البوليميرات) من عدد كبير من الجذور ويتجاوز وزنها الجزيئي الـ 5000 . إذا تكون الجزئ من نوع واحد من الجذور يرمز له بالرمز X_n حيث تعبر X عن الجذور و n عن عدد تلك الجذور في الجزئ الواحد ، بينما إذا كان يتكون من أنواع مختلفة من الجذور فيرمز له بالرمز $X_n Y_m Z_d$ ، وتكون أبعاد الجزيئات الضخمة محصورة بين 10 , 1000 \AA .

* يوجد مركبات كبيرة الوزن الجزيئي وطبيعية المنشأ مثل الألماس والمواد البروتينية والأحماض النووية والنشاء وغيرها . كما يوجد الكثير من الجزيئات الضخمة المصنعة منها البلاستيك والكواشوك والنايلون وغيرها .

تتحل تلك المركبات في الماء أو المذيبات الأخرى مشكلة محاليل غروية مستقرة ومتميزة عن الغرويات الأخرى بعدم تأثيرها بالفعل التكتلي وإمتلاكها لبعض خواص المحاليل الحقيقية ، ولكنها تشترك مع الغرويات بخواصها الأساسية نتيجة طول جزيئاتها الهائل والذي يقارب أبعاد الجسيمات الغروية ، ونذكر من تلك الخواص عدم مرورها عبر الأغشية نصف النفاذة وسرعة إنتشارها البطيئة وخواصها الضوئية وغيرها .

* يوجد نوعين من محاليل الجزيئات الضخمة ، يتميز النوع الأول بإحتوائه علي جزيئات ضخمة متساوية في الحجم والوزن وبذلك فإن المحلول يكون وحيد التوزع (Monodisperse) ، بينما يحوي النوع الثاني علي جزيئات ضخمة مختلفة في

درجة تجمعها وبالتالي فإنها تملك حجوماً وأوزاناً جزيئية مختلفة . نعتد في النوع الثاني علي حساب متوسط الوزن الجزيئي بطريقة الضغط الأسموزي أو بطرق أخرى مهتمة علي خواص المحاليل الغروية .

إن قياس الوزن الجزيئي إعتماًداً علي خاصية الضغط الأسموزي تعطي متوسط الوزن الجزيئي العددي \bar{M}_n نظراً لإعتماذ الضغط الأسموزي علي عدد الجسيمات الموجودة في وحدة الحجم من الجملة الغروية ، بينما قياس الوزن الجزيئي بطريقة تبعثر الضوء تعطي متوسط الوزن الجزيئي الوزني \bar{M}_w .

ليكن n_1 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_1 فيكون وزنها الكلي $m_1 = n_1 M_1$
 n_2 عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_2 فيكون وزنها الكلي $m_2 = n_2 M_2$
 n_i عدد المولات التي وزنها الجزيئي M_i فيكون وزنها الكلي $m_i = n_i M_i$
 يعطي من أجل الجملة السابقة متوسط الوزن الجزيئي العددي بالعلاقة التالية :

$$\bar{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \dots (35)$$

وبطريقة مشابهة يمكن حساب متوسط الوزن الجزيئي الوزني :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum m_i} \dots (36)$$

وبما أن $M_i n_i = m_i$ فإن تبديلها بالعلاقة 36 يعطي ما يلي :

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i m_i} \dots (37)$$

نلاحظ أنه في الجمل الوحيدة التوزع تتساوي القيمتان \bar{M}_n و \bar{M}_w بينما هما تختلفان في الجمل عديدة التوزع .

تحضير الغرويات

طريقة الإذابة :

تحضير محاليل الجزيئات الضخمة بإجراء عملية إذابة لها في مذيب مناسب .
وتعتبر عملية إختيار المذيب مهمة جداً لأن ذلك يؤثر علي الجملة الناتجة فإما أن تكون غروية أو محلول حقيقي لا يتمتع بصفات المحلول الغروي - فإذا كان المذيب جيداً تتوزع الجزيئات بداخله بشكل إفرادي وتتشكل محلولاً حقيقياً ، أما إذا كانت درجة الإذابة ضعيفة نوعاً فإنها تشكل جملة غروية مؤلفة من تجمعات للجزيئات الضخمة داخل وسط الإنتشار (المذيب) . نذكر من تلك الأنواع محاليل البروتينات والصمغ في الماء .

طريقة الإنتشار : Dispersion

تحضر بعض أنواع الغرويات بإجراء عملية تجزأة للجسيمات الكبيرة التي أن يصل حجمها لمستوي الجسيمات الغروية ، حيث تتشكل ميسيلاً مستقرة داخل الجملة الغروية .

تتم عملية الإنتشار بإستعمال الطرق التالية :

1- الطريقة الميكانيكية : ويتم بتطبيق قوي ميكانيكية علي الجسم الصلب لتفتيته الي أجزاء صغيرة جداً ، ويضاف أثناء عملية التفتيت تلك مواد كيميائية تمنع التصاق تلك الجسيمات مع بعضها من جديد (مواد فعالة سطحياً) .

2- الإنتشار بإستعمال الموجات فوق السمعية (Ultrasons) يتم تحويل الذبذبات الكهربائية ذات التوتر العالي الي موجات ميكانيكية تؤدي الي تنعيم المادة الصلبة الموضوعه ضمن مجالها .

3- الإنتشار بإستعمال القوس الكهربائي تستعمل هذه الطريقة لتحضير غرويات المعادن الثمينة وذلك بغمس قطبين من المعدن المراد الحصول علي معلقة في سائل ، ثم يقرب القطبين من بعضهما ويمرر التيار الكهربائي فيؤدي الي تناثر جسيمات المعدن علي شكل بخار يتكاثف بتأثير برودة السائل ويشكل معلقاً داخله

4- طريقة الغسل المتتالي للمادة الصلبة بالمذيب النقي : يمرر المذيب (وسط الانتشار) النقي علي الجسم الصلب ذو الإذابة الضعيفة جداً مرات عديدة الي أن يتشكل محلول غروي نتيجة تأثير حركة السائل علي بنية الجسم الصلب مما يؤدي الي تفتيت أجزاء من سطحه و'نقلها الي المذيب .

5- طريقة الببتزة (Peptisation) : تتم عملية الببتزة بإضافة مواد كيميائية تتفاعل مع مادة راسبة مشكلة جسيمات غروية مشحونة ومستقرة في داخل الوسط .

طريقة التكاثر :

تحضر الغرويات إنطلاقاً من محلول حقيقي بإجراء عملية تجميع للجزيئات مع بعضها البعض الي أن تشكل ميسيلاً ثابتة داخل وسط الانتشار ويستعمل عادة لهذه الغاية مواد كيميائية تقوم بعملية ربط للجزيئات مع بعضها حتي الوصول الي مرحلة الجسيمات الغروية ، علماً أن هناك بعض المواد التي تتكاثر ذاتياً . ولكن تشكل الجسيمات الصغيرة لا يكفي للحصول علي مجموعات غروية مستقرة لمدة طويلة ما دامت غير مستقرة كتلياً (قابلة للتكتيل) ، ولذلك فإن مرحلة التجمع لابد أن تقف عند حد تشكل الغرويات وأن لا تنتقل الي تشكيل التكتلات الكبيرة ، وبالتالي تحولها الي معلقات تم ترسيبها . ويعتبر تشكل الطبقة الثنائية الكهربائية ضماناً لثبات الغرويات وإستقرارها .

" أمثلة محلولة "

مثال 1 :-

الضغط الأسموزي عند درجة 25م لمحلول من مادة برتونية تركيزها 13.46 جرام/لتر يساوي 9.91 سم ماء . إحسب الوزن الجزيئي للبروتين المذاب .

الحل :-

نحول الضغط الأسموزي من سم ماء الي ضغط جو :

$$9.91 \times 10^{-2} \times 0.09678 = 0.9590898 \times 10^{-2} \text{ ضغط جو}$$

تعطي علاقة الضغط الأسموزي بدلالة التركيز كما يلي :

$$\pi = \frac{m}{M} R T$$

وبالتطبيق العددي للعلاقة نحصل علي ما يلي :

$$0.959 \times 10^{-2} = 0.082 (273 + 25) \frac{13.46}{M}$$

ومنه فإن الوزن الجزيئي $M = 34297$

مثال 2 :-

الضغط الأسموزي لمحلول تركيزه 32.6 جرام/لتر من مادة منحلة يساوي الي 2.43 ضغط جو عند درجة الصفر المئوي. كم تصبح قيمة ذلك الضغط عند درجة 20 م لمحلول تركيزه 90.1 جرام/لتر من المادة نفسها .

الحل :-

لنفرض أن الوزن الجزيئي للمادة هو M إذاً :

$$2.43 = \frac{32.6}{M} (273) R \quad \dots (1)$$

$$\pi = \frac{90}{M} (293) R \quad \dots(2)$$

بقسمة العلاقة 1 علي العلاقة 2 وحساب قيمة الضغط للمحلول الثنائي = 7.21 ضغط جو .

مثال 3 :-

لدينا جسيمات من الذهب معلقة في الماء وأنصاف أقطارها هي كالآتي :
 أ (0.01 مم ب (100 ميكرون جـ (1.5 ميكرون
 ما هو الزمن اللازم لهبوط كل منها مسافة 1 سم عند درجة 20 م . علماً بأن الكتلة النوعية للذهب 19.3 ولزوجة الماء عند تلك الدرجة 1.007×10^{-2} بواز .
الحل :-

يعطي قانون الترسيب الحبيبي كما يلي :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r (d - d^o) g}{\eta} = \frac{h}{t}$$

وبتطبيق القانون عددياً علي الحالة (أ) نجد ما يلي :

$$\frac{1}{t_1} = \frac{2}{9} \frac{(0.01)^2 \times 10^{-2} (19.3 - 1) 980}{1.007 \times 10^{-2}}$$

الزمن الأول $t_1 = 2.509$ ثانية (زمن الحالة أ)

الزمن الثاني $t_2 = 7$ ساعة (زمن الحالة ب)

الزمن الثالث $t_3 = 3.6$ عام (زمن الحالة ج)

مثال 4 :-

درست جملة غروية لمسحوق الذهب بواسطة المجهر وجمعت النتائج التجريبية في الجدول التالي :

25.0	40.4	67.6	140.0	219.8	328.9	601.2	959.4	n
11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	Δ h

حيث تمثل n عدد الجسيمات الغروية التي تم عدّها بواسطة المجهر بين مستويين يبعدان عن بعضهما البعض بمقدار h . فإذا علمت أن الجسيمات كروية الشكل ونصف قطرها 62.5×10^{-7} سم والكتلة النوعية للذهب 19.32 جرام/سم³ وأن درجة حرارة التجربة 16.7 م . أحسب عدد أفوجادرو اعتماداً على تلك النتائج .

الحل :-

نعلم أن علاقة التوازن الترسيبي الإنتشاري هي :

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{G N}{R T} \frac{4\pi r^3}{3} (d - d^\circ) (h_2 - h_1)$$

نعتبر أن d° تساوي الواحد وأن قيم C بالقيم n لأنها تمثل التركيز . يمكن إذاً حساب عدة قيم لعدد أفوجادرو من أجل مستويات مختلفة .
الحالة الأولى : نختار n_1 مع n_5 فيكون :

$$140 = n_5 , 959.4 = n_1 \quad 44.4 = 11.1 \times 4 = h$$

نبدل في العلاقة أعلاه :

$$\ln \frac{959.4}{140} = \frac{4 \times 981 \times N \times 44.4 \times 10^{-4} \times 3.14 (62.5 \times 10^{-7})^3 \times 18.32}{8.315 \times 10^7 \times 289.9 \times 3}$$

$$\text{ومنه } N = 5.69 \times 10^{23}$$

تعامل مستويات أخرى بالطريقة السابقة نفسها ونحصل على النتائج التالية :

$$h_2 - h_6 \quad N = 6.45 \times 10^{23}$$

$$h_3 - h_7 \quad N = 6.19 \times 10^{23}$$

$$h_4 - h_8 \quad N = 6.42 \times 10^{23}$$

وتحسب القيمة المتوسطة فتكون 6.19×10^{23} وتعتبر تلك القيمة قريبة جداً من قيمة عدد أفوجادرو 6.023×10^{23}

مثال 5 :-

أجري أحد الباحثين تجربة لقياس الوزن الجزيئي لمادة كاربونيل الهيموجلوبين مستعملاً جهاز (طريقة التوازن في مجال قوي الدفع المركزي) .
يلخص الجدول التالي نتائج التجربة علي محلول تركيزة الأولي 1 جرام في 100 سم³ من المحلول :

X_1	4.36	4.41	4.46	4.51	4.56	4.61
X_2	4.31	4.36	4.41	4.46	4.51	4.65
$C_1 \%$	0.64	0.73	0.83	0.93	1.06	1.22
$C_2 \%$	0.56	0.64	0.73	0.83	1.93	1.06

إذا علمت أن : $T = 293.3$ كلفن و $W = 912$ ثانية¹⁻
و $V = 0.749$ مل / جرام والكتلة النوعية المتوسطة للمحلول $\rho = 0.9988$ جرام/مل .
إحسب الوزن الجزيئي لمادة كاربونيل الهيموكلوبين .
الحل :-

تعطي علاقة التوازن ضمن الشروط السابقة كما يلي :

$$M = \frac{2 R T \ln (C_2 / C_1)}{(1 - \bar{V} \rho) w^2 (X_2^2 - X_1^2)}$$

نطبق تلك العلاقة علي القيم الواردة في الجدول ، ونحصل علي قيم متقاربة للوزن الجزيئي يكون متوسطها 7200 . ونعطي فيما يلي مثالا واحداً :

$$X_1 = 4.56 \text{ Cm} \quad C_1 = 1.061 \%$$

$$X_2 = 4.61 \text{ Cm} \quad C_2 = 1.22 \%$$

$$M = \frac{2 \times 8.315 \times 10 \times 293.3 \ln \frac{1.22}{1.061}}{(1 - 0.9988 \times 0.749)(912)^2 [(4.61)^2 - (4.56)^2]} = 70900$$

وهكذا تتعامل النتائج الأخرى .

مثال 6 :-

في جهاز لقياس اللزوجة تم إستعمال كرة زجاجية قطرها 0.4 سم لقياس لزوجة سائل . فإذا علمت أن تلك الكرة قد إستغرقت زمناً قدره 5 ثانية لقطع مسافة 18 سم ضمن السائل . فاحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل علماً بأن الكتلة النوعية للسائل 1.2 جرام / سم³ وللكرة الزجاجية 1.7 جرام / سم³ .

الحل :-

تعطي علاقة الترسيب الحبيبي كما يلي :

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d^o) g}{\eta}$$

ولكن السرعة u تساوي المسافة h مقسومة علي الزمن t أي : $u = h / t$ إذا :

$$\eta = \frac{2 t r^2}{9 h} (d - d^o) g$$

نبدل بالقيم العددية :

$$\eta = \frac{2 \times 5 \times (0.2)^2}{9 \times 18} (1.7 - 1.2) 981 = 1.211$$

اللزوجة = 1.211 بوايز (Poises) أي جرام . سم⁻¹ . ثا⁻¹

أما اللزوجة الحركية للسائل فإنها تساوي الي لزوجة مقسومة علي الكتلة النوعية :

$$\text{اللزوجة الحركية} = \frac{\eta}{d^o} = \frac{1.211}{1.2} = 1 \text{ ستوكس (Stocks) أي سم}^2 \text{ . ثا}^{-1} \text{ .}$$

مثال 7 :-

يعطي الجدول التالي اللزوجة النوعية (η_{sp}) لقسمين مختلفين في مجال التركيز من

محلول نيتروسيلاز في خلاص البوتيل عند درجة 20 م :

القسم الأول :

0.109	0.0545	0.0273	0.0136	0.00682	C (مول)
104.2	17.85	4.575	1.593	0.760	η_{sp} اللزوجة النوعية

القسم الثاني :

0.0182	0.00909	0.00455	0.00227	0.00114	C (مول)
68	10.8	2.858	1.060	0.444	η_{sp} اللزوجة النوعية

علماً بأن قيمة الثابت $K = 1.4 \times 10^{-3}$ للجملة الغروية المدروسة .

عين قيمة الوزن الجزيئي لنتروسيلاز في القسمين السابقين .

الحل :-

تعطي اللزوجة النوعية بالعلاقة التالية :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta^o}{\eta^o}$$

حيث ترمز η الي لزوجة المحلول و C الي التركيز و η^o الي لزوجة المذيب النقي .

وتعطي اللزوجة المميزة [η] بالعلاقة التالية :

$$[\eta] = K \bar{M}$$

حيث ترمز M الي الوزن الجزيئي . والعلاقة التي تربط بين النوعين من اللزوجة هي:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C}$$

لتحديد قسمة اللزوجة $[\eta]$ نرسم النسبة $\frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة C وتكون نقطة التقاطع مع محور العينات ممثلة للقيمة $[\eta]$ (أي قيمة اللزوجة النسبية من أجل التركيز المنتهي الي الصفر) . ولكن نظراً لصعوبة تحديد تلك القيمة بالرسم نتيجة الهبوط الشديد للمنحني البياني ، يفضل الإستعاضة عنه بالمنحني البياني $\log \frac{\eta_{sp}}{C}$ بدلالة C ومن ثم نحصل علي قيمة $\log [\eta]$ وبالتالي قيمة $[\eta]$. بعد ذلك تطبق العلاقة التالية :

$$[\eta] = K \bar{M} \quad \text{ومنها نحدد قيمة الوزن الجزيئي . وتكون النتائج كما يلي :}$$

الوزن الجزيئي في القسم الأول = 58000

الوزن الجزيئي في القسم الثاني = 240000

نلاحظ فرقاً كبيراً بين القيمتين رغم كون المركب نفسة في الحالتين ، يفسر ذلك بعدم صلاحية العلاقة في كافة مجالات التركيز ، ولذلك يجب إستخدام العلاقة المعدلة :

$$[\eta] = K \bar{M}^a$$

مثال 8 :-

(أ) معلق يحوي أوزاناً متساوياً من الجسيمات وزنها الجزيئي 10000 ، 20000 ، أحسب (أ) متوسط الوزن الجزيئي العددي \bar{M}_n والوزني \bar{M}_w .
(ب) إذا كانت أعداد الجزيئات متساوية أحسب \bar{M}_n و \bar{M}_w .

الحل :-

$$m = m_1 = m_2$$

(أ)

$$\bar{M}_n = \frac{m_1 M_1 + m_2 M_2}{m_1 + m_2} = \frac{m (10000 + 20000)}{2m} = 15000$$

$$\bar{M} \mathbf{n} = \frac{n_1 \times 10000 + n_2 \times 20000}{n_1 + n_2}$$

$$\mathbf{m}_1 = \mathbf{m}_2 = \mathbf{n}_1 \mathbf{M}_1 = \mathbf{n}_2 \mathbf{M}_2$$

ولكن لدينا :

$$\mathbf{n}_1 = 2\mathbf{n}_2$$

وبالتالي :

إذاً :

$$\bar{M} \mathbf{n} = \frac{40000}{3} = 13333$$

(ب)

$$\mathbf{n}_1 = \mathbf{n}_2$$

$$\bar{M} \mathbf{m} = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2} = 16667$$

$$\bar{M} \mathbf{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{n_1 + n_2} = 15000$$

" الأسئـلة "

1- محلول عديدي أيزو البوتيلين (Polyisobutylene) في حلقي الهكسان تركيزه 0.01 جرام / سم³ . أحسب قسمة الضغط الأسموزي عند درجة 25 م اعتماداً علي العلاقة التالية :

$$\pi / C = RT / \bar{M} n + B C$$

علماً أن $\bar{M} n = 254000$ و $B = 6.32 \times 10^{-4}$ من أجل ضغط أسموزي مقدار بالدينة / سم² وتركيزاً مقدراً بالجرام / سم³ .
قارن النتيجة المستحصل عليها مع حالة المحلول المثالي .

2- مادة عضوية منحلة في الماء تعطي ضغطاً (أسموزي) يعادل إرتفاع عمود من الماء قدره 10 سم عند درجة 25 م . فإذا علمت أن الوزن الجزيئي للمادة العضوية يعادل 40000 جرام للمول الواحد . فاحسب تركيز المحلول .

3- تم إستعمال كرة (كتلتها النوعية 1.3 جرام / سم³ قطرها 0.6 سم لقياس لزوجة سائل كتلته النوعية 0.987 جرام / سم³ وذلك في جهاز قياس اللزوجة .
فإذا علمت أن الكرة قد إستغرقت زمناً قدره 3.1 ثانية لقطع مسافة قدرها 79 سم ضمن السائل . أحسب قيمة اللزوجة واللزوجة الحركية للسائل .

4- يعطي الجدول أدناه الضغط الأسموزي عند درجة 20 م لمحلول نيتروالسيلايلوز في الأسيتون بدلالة التركيز :

19.0	8.38	3.66	1.16	التركيز (جرام / سم ³)
25.4	8.0	2.56	0.62	الضغط الأسموزي (سم ماء)

إحسب النسبة الحدية π / C ومن ثم إحسب $\bar{M} n$.

5- تم الحصول علي حمض AND وزنه الجزيئي 5×10^6 ، وثابت ترسيبه (s) يساوي 13.2×10^{-13} بينما حجمة النوعي الجزيئي \bar{V} عند درجة 20 م هو 0.530 .

أحسب معامل الإنتشار لهذا الحمض .

6- لزوجة الزجاج السائل عند درجة 800 م° هي 10^6 بوز وكتلة النوعية 3.5 جرام / سم³ . ما هو الزمن اللازم لنقطع كرة من البلاتين مسافة 1 سم خلال ذلك الزجاج السائل مع العلم أن الكتلة النوعية للكرة في تلك الدرجة من الحرارة هي 20 جرام / سم³ .

7- ما هي قيمة الضغط الأسموزي عند درجة 37 م° لمحلول يحوي 1.71 جرام من السكر ($M = 342$) المنحلة في 100 مل من الماء والذي علي تماس مع الماء النقي بواسطة غشاء نصف نفاذ .

8- يعطي محلول هيموجلوبين المستخرج من الحصان في الماء وعند درجة 20 م° القيم التالية :

$$D = 6.3 \times 10^{-7} \text{ Cm / Sec} \quad \bar{v} = 0.749$$

$$S = 4.41 \times 10^{-13} \text{ Sec} \quad \rho = 0.9982 \text{ g / Cm}^3$$

أحسب الوزن الجزيئي لمادة الهيموجلوبين .

9- يعطي محلول نترات السيليلوز في الأسيتون (الوزن الجزيئي 140000) القيم التالية :

$$dn / dC = 0.105 \text{ Cm}^3 / \text{g} \quad n^{\circ} = 1.3589$$

أحسب نسبة الضوء النافذ الي الضوء الساقط علي محلول منه تركيزه 20 جرام / لتر وسمكه 1 سم عند طولي الموجة 4000 , 7000 Å .

10- تم دراسة التوازن الترسيبي الإنتشاري لمحلول غروي (Rouge Congo) وحيد التوزع بإستعمال فوق المثقلة ضمن الشروط التالية :

التركيز الأولي للجزيئات الضخمة 0.10 جرام / لتر .

سرعة الدوران $n = 299.6$ دورة / ثانية ($W = 2 \pi n$)

الحجم النوعي الجزيئي $\bar{V} = 0.60$ والكتلة النوعية $\rho = 1$ جرام / سم³

$$X_1 = 5.72 \text{ Cm} \quad C_1 = 39.76 \quad X_2 = 5.75 \quad C_2 = 42.18$$

أحسب الوزن الجزيئي لتلك الجزيئات الضخمة .

11- تم تعيين الوزن الجزيئي للأكبومين اعتماداً علي التوازن الترسيبي الإنتشاري وباستخدام المثقلة . فإذا علمت أن :

$$X_1 = 4.33 \text{ Cm} \quad C_1 = 0.645\% \quad C_2 = 1.3\% \quad X_2 = 4.63 \text{ Cm}$$

$$\bar{V} = 0.748 \text{ ml / g}$$

$$\rho = 1 \text{ g / ml}$$

عدد الدورات في الدقيقة لمحور المثقلة $n = 8200$ ($W = 2\pi n$)
أحسب الوزن الجزيئي للأكبومين .

الباب الثامن كيمياء الحفز

الباب الثامن

" كيمياء الحفز "

Catalysis

مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية . سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة .

عملية الحفز : Catalysis

هذه العملية هي التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد (الحفازات) وأما أن تكون هذه العملية متجانسة أي أن المتفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

العوامل الحفازة (الحفازات) : Catalysts

هي المواد التي تضاف الي التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمي العامل الحفاز موجب أي أن هناك عوامل حفازة موجبة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .
ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحافز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك في التفاعل ذاته ، حيث تكون المشاركة عن طريق تكوين مرحلة المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائياً ولكن أحياناً نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة الي بللورات ناعمة في نهاية التفاعل كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز

MnO_2 عند إستخدامها في تحلل كلورات البوتاسيوم فنجد أن هذه البلورات تتحول في نهاية التفاعل الي بودرة ناعمة . وهذا تغيير فيزيائي في الشكل فقط .

بعض الخصائص العامة للحفازات :-

- 1-لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن 10^{-13} جرام مكافئ من كبريتات النحاس $CuSO_4$ تكفي إحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .
- 2- كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإلتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية علي التفاعل الطردي والعكسي . ومثال ذلك نجد 19% من يوديد الهيدروجين تتحلل عند 350 م° وفي الجدول التالي رقم (1) نجد أن الإلتزان يعتبر ثابتاً في تحويل البارالدهيد إلي الدهيد علي الرغم من الأخذ في الإعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

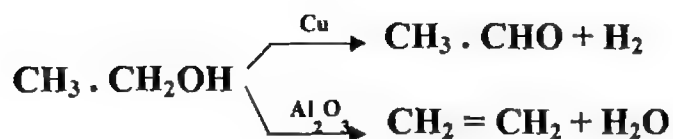
جدول رقم (1)

تأثر إختيار عامل الحفز عند 60.5 م° من التفاعل العكسي لتحويل البارالدهيد إلي الدهيد

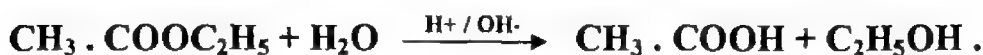
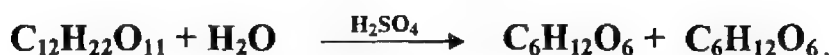
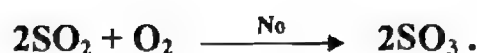
عامل الحفز	كمية عامل الحفز المستخدمة	الزيادة في الحجم عند القرب من الإلتزان
ثاني أكسيد الكبريت SO_4	0.068	8.19
كبريتات الزنك $ZnSO_4$	2.7	8.13
حمض الهيدروكلوريك HCL	0.13	8.15
حمض الأكساليك $(COOH)_2$	0.52	8.27
حمض الفوسفوريك H_3PO_4	0.54	8.10

3 - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص - حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الإيثانول الي ماء وإيثلين في وجود أكسيد

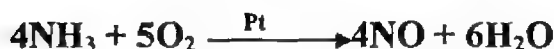
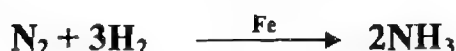
الألومونيوم كعامل حفاز ، بينما يتحلل الكحول الإيثيلي الي الهيدروجين والأسيتالدهيد في وجود النحاس كعامل حفز كما يلي :-



وتقسم التفاعلات الحفزية الي نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وفيما يلي بعض الأمثلة :-
(أ) التفاعلات الحفزية المتجانسة :



(ب) التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة :-



تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف إستخدامه في المعمل بمساحة سطح صغيرة ، وبفاعلية قليلة قياسياً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامهم في الصناعة حيث يمتاز الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية ، ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من ناحية التحضير الي نوعين .

العامل الحافز الفلزي والعامل الحافز المركب :

فالعامل الحافز الفلزي هو الذي يحضر علي هياث مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون علي هيئة محلول غروي أو معلق بينما العامل الحافز المركب يحتوي علي مركب واحد أو عدة مركبات وتختلف نسبة أحد المركبين الي الآخر ، فأحياناً يوجد أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل علي زيادة وتحسين خواص العامل الحافز ، وهذه المادة المضافة الي عامل الحفز بنسبة ضئيلة تسمى بالمنشط **Promoter** وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل علي تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل **Carrier , Support** .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهي :

لابد من إختيار المادة المستعملة في تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية الي العامل الحافز المطلوب وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز علي شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب علي حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من عمليات الأكسدة والإختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من فلز النحاس بإختزال الراسب الذي يتكون عند إضافة محلول الأمونيا الي محلول نترات النحاس ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه الي دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً علي التركيب الكيميائي للمادة الناتجة وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول علي الأكاسيد الفلزية أو علي الفلزات نفسها ، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتي تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

التفاعلات الحفزية المتجانسة: Homogeneous Catalytic Reactions

* هناك أمثلة كثيرة علي التفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :-

- 1- تفاعلات الأسترة والتصبين للإسترات بواسطة الأحماض .
- 2- تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات في المحلول .
- 3- تفاعلات تحول السكريات .
- 4- تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
- 5- تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
- 6- تفاعلات الألكلة للبارفينيات أو البنزين مع الأوليفينات في وجود ثالث كلوريد البورن أو فلوريد الهيدروجين .
- 7- تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الأنزيمات .

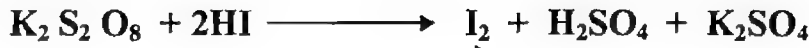
ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة إتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك أكسدة حمض الأرثوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوريد الهيدروجين



وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه في البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بني يعزي إلي تكوين اليود وفي نهاية التفاعل يعود الي عديم اللون . وهذا يدل علي أن التفاعل يتم علي خطوتين : الأولى ويتكون فيها المركب الوسط وهو اليود كما يلي :-

الخطوة الأولى :-

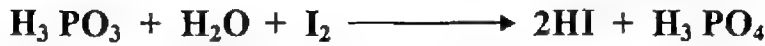
تكوين المركب الوسط النشط :



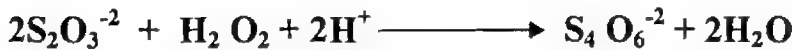
المركب الوسط النشط (بني اللون)

الخطوة الثانية :-

وهي إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول حمض الأرثوفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلي :-



وهناك مثال آخر علي ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي أي أن :

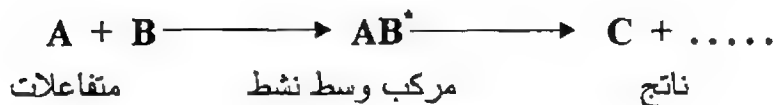


وعامل الحفز هنا أيون اليود (I^-) حيث وجد أن هذا التفاعل يتم علي ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما IO^- و I_2 كما يلي :-

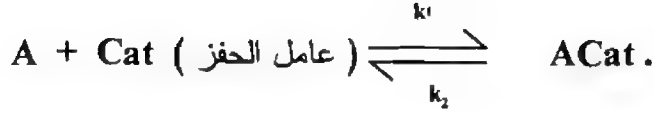


التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :-

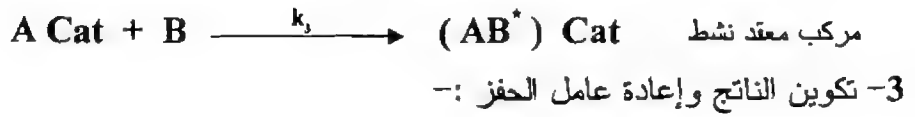
لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حافز يكون التفاعل كما يلي :-



ولكن عند وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم علي خطوات هي :-
 1- تكوين المركب الوسيط النشط ACat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :-



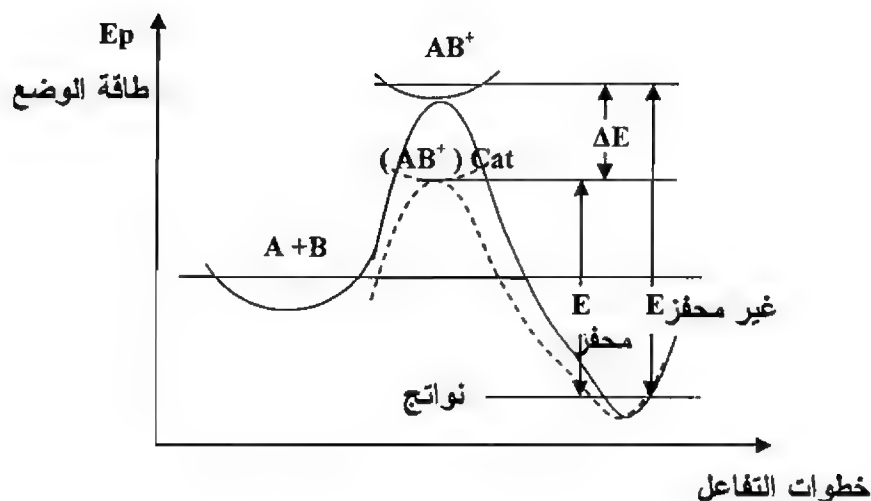
2- تكوين المركب المعقد النشط Cat (AB*) نتيجة التفاعل المركب الوسيط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات غير الحفزية أما العمليات الحفزية فنلاحظ أن المركب الوسيط ينتج أولاً كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسيط ACat . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط Cat (AB*) الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB*) الذي تكون طاقته مقابلة لأعلي وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط Cat (AB*) الي الحالة النهائية علي اعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات غير الحفزية ولو أن شكل الإنتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلي ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة أي أن :-



وعندما تكون ΔH أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار ΔE عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :-

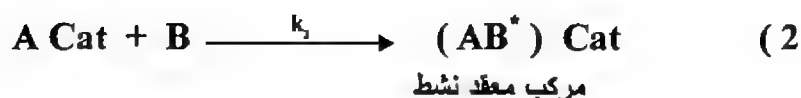
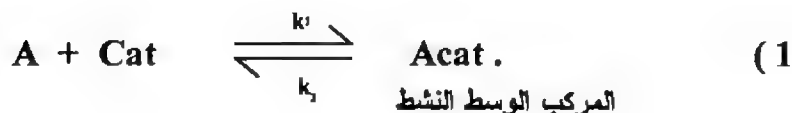


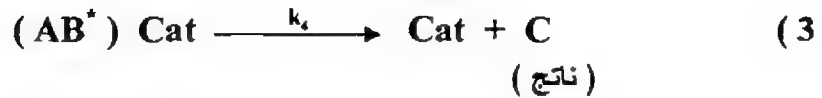
ونجد إختلاف طاقة التنشيط بإستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار 40 كيلو جول/مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار $10^8 \times 2.5$ مرة عند درجة حرارة 300 درجة مطلقه .

الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة :

Kinetics of Homogeneous Catalytic Reactions :-

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم علي ثلاث خطوات هي :





أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد بسرعة تحليل هذا المركب المعقد النشط الي نواتج أي أن أبطأ خطوة في هذا التفاعل هي الخطوة الثالثة وبناءاً علي ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$\frac{d[C]}{dt} = k_4 [(AB^*) \text{ Cat}] \dots\dots\dots (4)$$

وفي هذه المعادلة السابقة لابد من الحصول علي تركيز المركب المعقد النشط وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هي :

$$\frac{d(AB^*)}{dt} \text{ Cat} = k_3 [A \text{ Cat}] [B] - k_4 [(AB^*) \text{ Cat}] = \text{صفر} \quad (5)$$

$$[(AB^*) \text{ Cat}] = \frac{k_3}{k_4} [A \text{ Cat}] [B] \dots\dots\dots (6)$$

وبالنظر الي المعادلة رقم (6) يتضح أنه لابد من معرفة تركيز المركب الوسط (A cat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسط هي :

$$\frac{d(A \text{ cat})}{dt} = k_1 [A] [Cat] - k_2 [A \text{ Cat}] - k_3 [A \text{ Cat}] [B] = 0 \quad (7)$$

بذلك يكون :

$$[A \text{ Cat}] = \frac{k_1 [A][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \quad \dots\dots\dots (8)$$

وبالتعويض بمعادلة (8) في معادلة (6) حتي نحصل علي تركيز المركب المعقد النشط وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك في المعادلة الرئيسية التي تعبر سرعة التفاعل بأكمله وهي معادلة رقم (4) فنحصل علي :

$$\frac{dc}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B][Cat]}{k_2 + k_3 [B]} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

Homogeneous Catalytic decomposition of hydrogen peroxide :-

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون

بإستخدام عامل حفز مثل أيونات MoO_4^{-2} , WO_4^{-2} , $Cr_2O_7^{-2}$, Fe^{+3} , Fe^{+2}

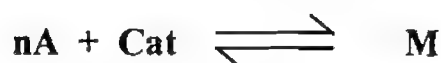
وفي عام 1926 م قام العالم شبتلسكي بإستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي

المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسيط النشط في

التفاعلات الحفزية المتجانسة وقام هذا العالم بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :-

- 1- أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشط غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .
- 2- تفاعل تكوين هذا المركب الوسيط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
- 3- هذا المركب الوسيط غير المستقر يتحلل نسبياً وببطء الي النواتج وعامل الحفز .
- 4- السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسيط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسيط يمثل بالمعادلة الآتية :-



حيث A = جزيء من المواد المتفاعلة .

n = عدد الجزيئات المتفاعلة .

Cat = جزيء عامل الحفز .

M = جزيء المركب الوسيط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي فإن ثابت الإتزان يكون :-

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [\text{Cat}]}$$

$$\text{حيث } [\text{Cat}]_0 - [M] = [\text{Cat}]$$

حيث $[\text{Cat}]_0$ = هو التركيز المبدئي للحافز

$$K = \frac{[M]}{[A]^n ([\text{Cat}]_0 - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول علي تركيز المركب الوسيط المتكون أي :

$$M = \frac{K [A]^n [\text{Cat}]}{1 + K [A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسيط



إذن نحصل علي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [M]$$

$$= \frac{k_{\text{decom}} K [A]^n [Cat]}{1 + K [A]^n}$$

من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز
ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون $K [A]^n$
أكبر من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية تكون المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه
العملية تساوي صفر كما يلي :-

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [Cat]$$

ولكن عندما يكون $K [A]^n$ أقل من الواحد فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة
وتكون رتبة هذه العملية تساوي n كما يلي :-

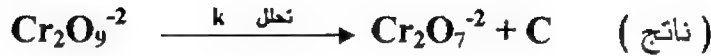
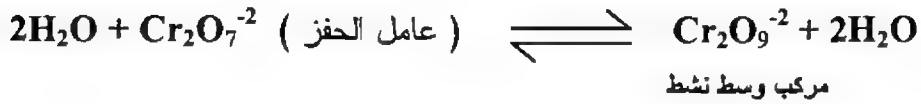
$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^n [Cat]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .

أولاً: التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :-

عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون
الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$ وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من صفر إلى 56 م° ولقد
تبين أنه بتغير درجة الحرارة في المدى السابق فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى 2

وأن تكوين المركب الوسيط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أي أن التفاعل يتم هكذا .



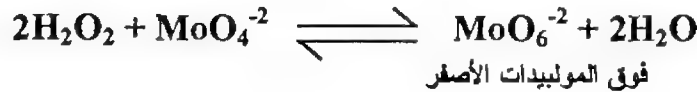
ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل ΔH تساوي -11.4 كيلو جول / مول وطبقاً لنظرية المركب الوسيط فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحلل المركب الوسيط النشط $\text{Cr}_2\text{O}_9^{-2}$ أي أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :-

$$\frac{-d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cr}_2\text{O}_9]^{-2}$$

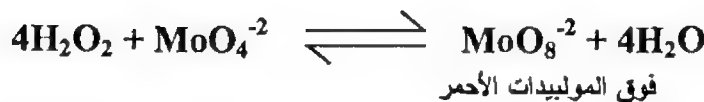
$$\frac{k_{\text{decom}} \cdot k [\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}] [\text{H}_2\text{O}_2]^2}{1 + k [\text{H}_2\text{O}_2]^2}$$

ثانياً: التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات :-

من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسيط هي التي قام بها العالم (كوبوزيف) حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات الموليبيدات ولقد نجح في فصل مركبين وسطين الأول ولونه أصفر وهو فوق الموليبيدات MoO_6^{-2} والذي يتكون كما يلي :-



والمركب الوسيط الثاني ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :-



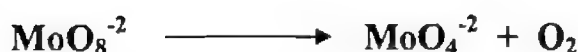
ويلاحظ أن فوق الموليبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد الهيدروجين وكلاً المركبين غير مستقرين حركياً فسرعة تحلل فوق الموليبيدات الأصفر هي :-



وعلي ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



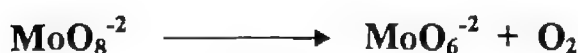
بينما تكون سرعة تحلل فوق الموليبيدات الأحمر كما يلي :-



وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعته تحلل فوق الموليبيدات الأحمر وعلي ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



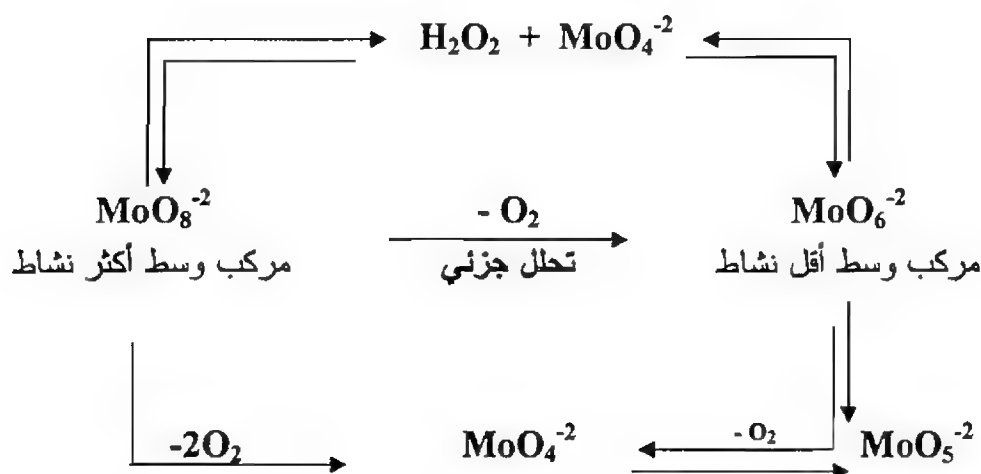
وفي تعرف آخر علي هذه النظرية يتبين أن فوق الموليبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً الي فوق الموليبيدات الأصفر كما يلي :-



كما وجد أيضاً أن فوق الموليبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطي مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو MoO_5^{-2} كما يلي :-



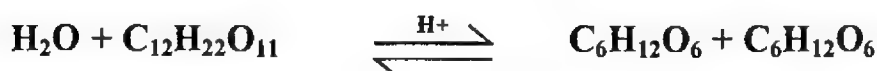
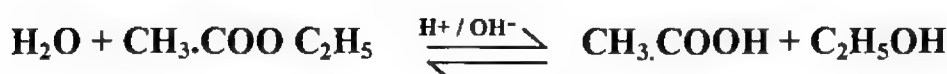
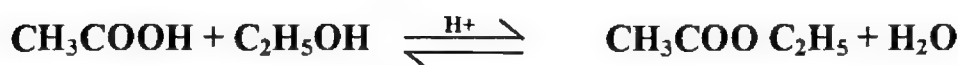
ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسيطة الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات MoO_4^{-2} في المخطط التالي .



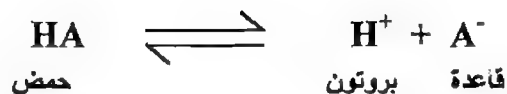
غير نشط ومستقر حركياً

الحفز الحامضي والقاعدي : Acid – Base Catalysis :-

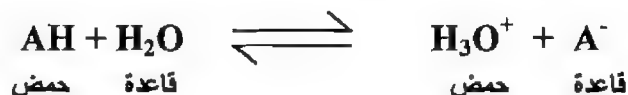
كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إتمامها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل أسترة الأحماض والكحولات والتحلل المائي للأسترات وكذلك تحلل السكر :



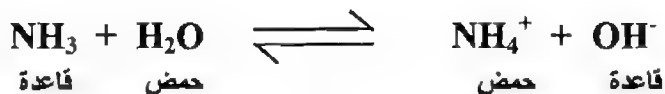
وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .
 وطبقاً لتعريفات التي وضعها بروسند ولوري فإن :
 الحمض : هو المادة التي تمنح البروتون .
 القاعدة : هي المادة التي تكتسب البروتون .
 وذلك طبقاً للمعادلة :



وهذا النوع من الحمض والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى متبادل ومحلول
 الحمض في الماء يحتوي علي زوجين متبادلين من الحمض والقاعدة كما يلي :-



والمحاليل المائية للقواعد تحتوي أيضاً علي زوجين متبادلين من الأحماض والقواعد
 مثل :-

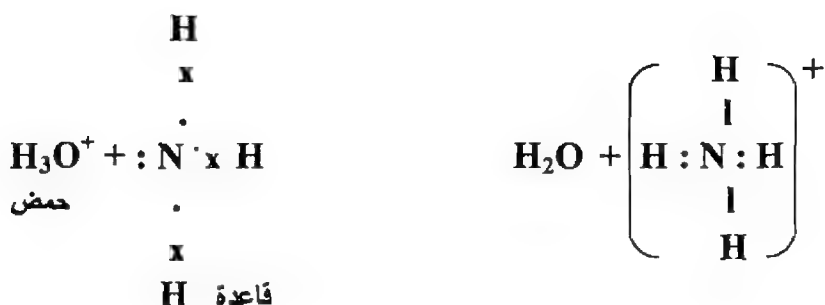


يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمى مترددة وبالتالي فليست الجزئيات فقط وإنما الأيونات يمكن أن تكون أحماض وقواعد وبهذا فالتحرك الرئيسي للحمض في نظرية بروتسند ولوري هو وجود البروتون في جزئية .

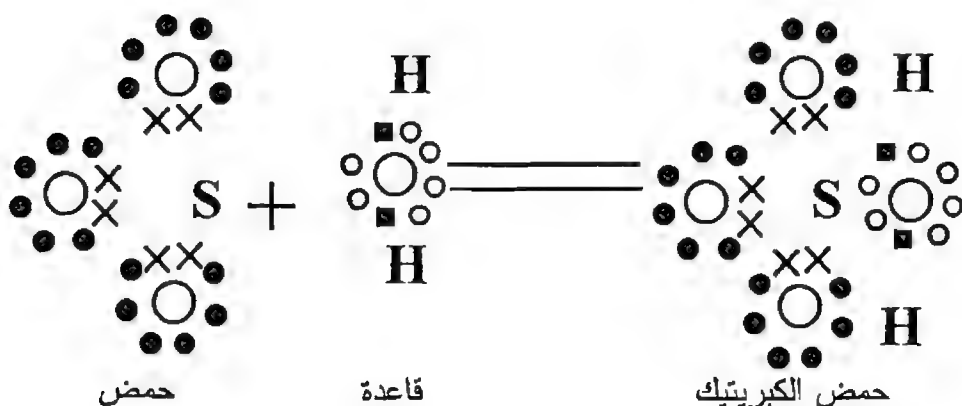
أما نظرية لويس فقد استبعدت احتمالية عدم احتواء المادة علي بروتون (هيدروجين)
 مثل رابع كلوريد القصدير SnCl_4 وثالث فلوريد البورون BF_3 ، وثالث كلوريد الألومونيوم AlCl_3 ، وثاني كلوريد الزنك ZnCl_2 هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض علي الرغم من أنها لا تمتلك خواص الأحماض .
 وطبقاً لنظرية لويس فإن :-

الحمض : هو المادة التي تستطيع إستقبال زوج الكترونات من جزيء آخر لتكمل بهما إستقرار مدارها الأخير .

القاعدة : هي المادة التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع نرة أخرى ومثال ذلك .



ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الإلكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلي :-



وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدة يمكن تحديدها كما يلي :-

التفاعلات الحفزية الحمضية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

- 1- حفز حمضي نوعي : عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .
- 2- حفز حمضي عام : عندما تحفز المادة الأولية بأي ناتج للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .
- 3- حفز باحث عن الإلكترونات : عندما تستخدم أحماض لويس كعامل حفازة مثل BF_3 , SnCl_4 الخ

التفاعلات الحفزية القاعدية يمكن تقسيمها الي ثلاثة أنواع :-

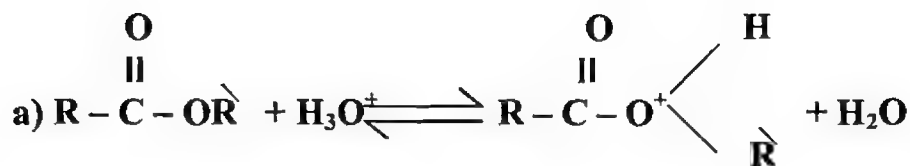
- 1- حفز قاعدي نوعي : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون OH^- .
- 2- حفز قاعدي عام : ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أي مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل OH^- .
- 3- حفز باحث عند النواة : وذلك باستخدام قواعد لويس أي المواد التي تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي) :

Specific Acid and base Catalysis (Specific Catalysis):-

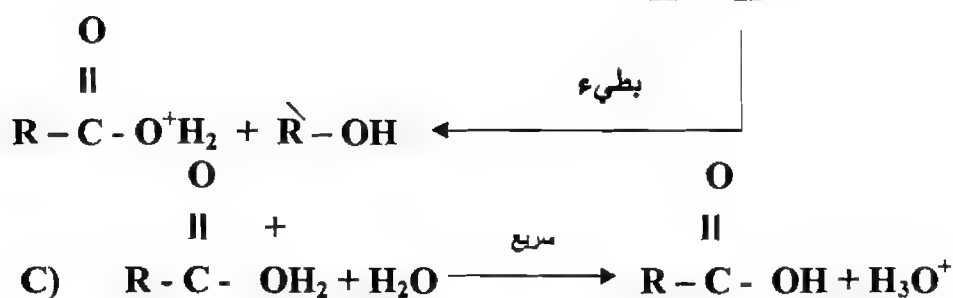
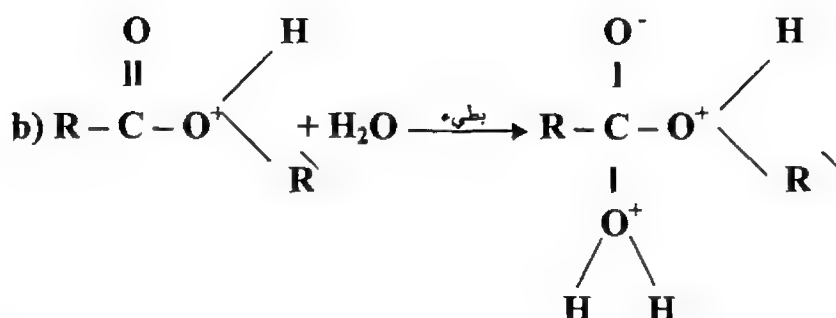
1- الحفز الحامضي النوعي :-

يعتبر التحلل المائي للإسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم H_3O^+ الذي ينقل بسرعة فائقة الي ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيك أي في ذرة الكربون بواسطة جزيء الماء يتكون مركب وسط من النوع الأيوني الذي بدوره يتحلل من تكوين الكحول وأيون حمضي يحمل الشحنة الموجبة (من نوع H_3O^+) الذي يعطي بروتونه إلي جزيء الماء كما يلي :-



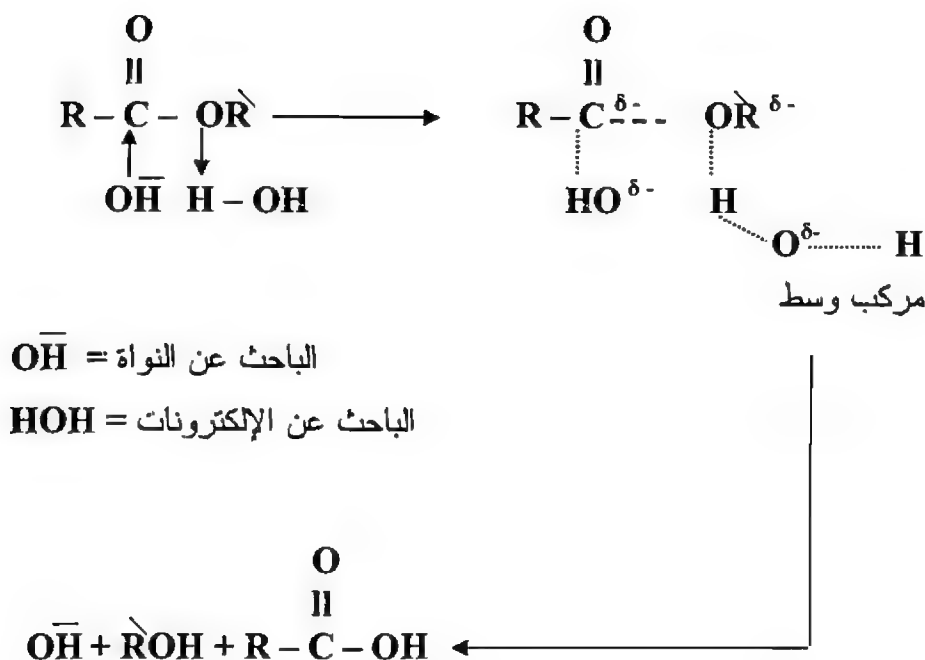
R = تابعة للحمض

R[\] = تابعة للكحول



2- الحفز القاعدي النوعي :-

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامض النوعي حيث أن الباحث عند النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل في وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزيء الماء كما يلي :-



والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركب المعقد النشط وتدل علامة (δ) الى الشحنة الجزئية .

الحفز الحامضي والقاعدي العام :

1- الحفز الحامضي العام :

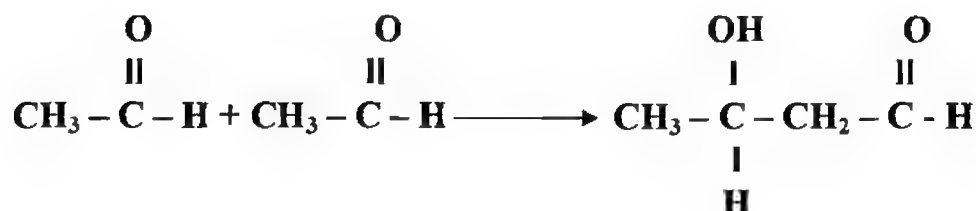
يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الإلكترون الذي يهاجم جزيء الماء والإختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن H_3O^+ أي حمض برونستد يعطي بروتون نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون SH^+ (حيث S يرمز الى المادة الأولية) يكون أبطأ خطوة بدلاً من تحللها ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للكدهيدات وأيضاً التحلل المائي لبعض الإسترات .

2- الحفز القاعدي العام :

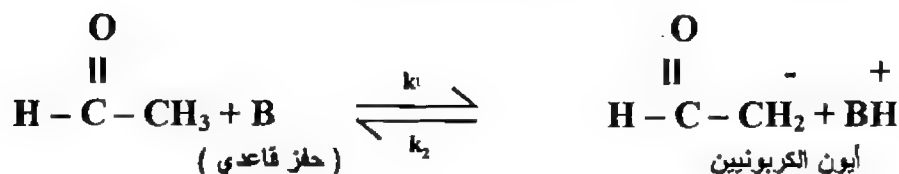
يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدي العام والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي يتم فيها الخطوات فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحلل هذا المركب الوسط بينما نجد الحفز القاعدي يتميز ببطء تكوين المركب الوسط النشط وكمثال علي الحفز القاعدي العام نرى تحلل النيترو أمين في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :-



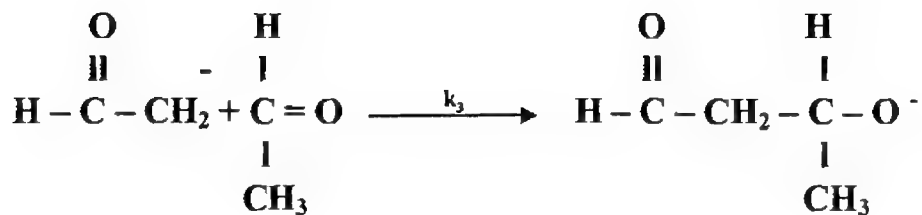
كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد علي ظروف إجرائه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام ففي وجود الحفز القاعدي نجد جزئيات من الإسيٲالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أي :



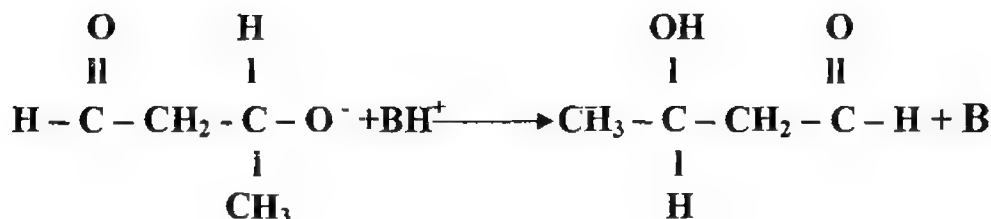
والخطوة الأولى في هذا التفاعل هي إنتقال بروتون من جزيء أسيتالدهيد إلي جزيء الحافز القاعدي ثم يبدأ تكوين أيون الكربونيين أي :-



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونيين مع جزيء الأسيتالدهيد الثاني :-



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من BH^+ ويتكون النتائج :-



وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهي الثانية أي أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{OCHCH}_2]^-$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونيين $[\text{OCHCH}_2]$ باستخدام مبدأ حالة الدراسة كما يلي :

$$[\text{OCHCH}_2]^- = \frac{k_1 [\text{CH}_3 \text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونيين في معادلة السرعة نجد أن

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وهنا حالتان هما :-

(أ) عندما يكون : $k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}] \gg k_2 [\text{BH}^+]$ فإن :-

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]$$

أي أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي العام .

(ب) عندما يكون: $k_2 [\text{BH}^+] \gg k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]$ فإن :-

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+]}$$

ولإيجاد تركيز $[\text{BH}^+]$ نري أن تفاعل تأين الحافز القاعدي يكون كما يلي :



$$K = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}$$

ثابت الإتزان

$$: K [\text{B}] [\text{H}_2\text{O}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

وبوضع K_B بدلاً من $K [\text{H}_2\text{O}]$ نحصل علي :

$$K_B [\text{B}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

$$K_B = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل علي قيمة BH^+ وتعوض بها في معادلة السرعة نجد أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 [K_B]} [\text{CH}_3 \text{CHO}]^2 [\text{OH}]^-$$

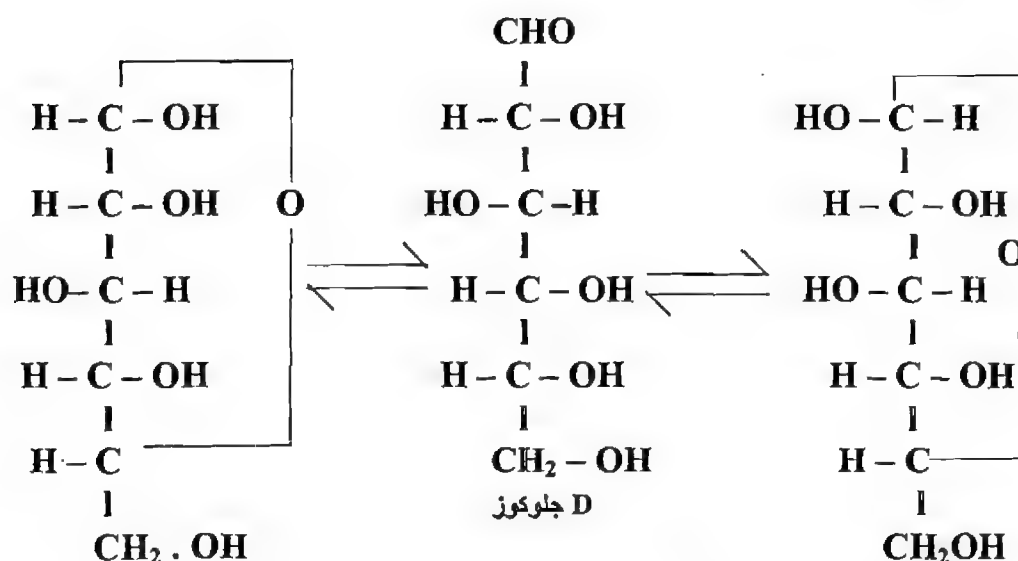
وعلي ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدي النوعي .

الحفز الحامضي - القاعدي العام :

General Acid and General Base Catalysis :-

المثال الأول علي ذلك هو الدوران النوعي للجلوكوز . وهذه الظاهرة يمكن

توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صنفان لهما التركيب الحلقي الصلب كما يأتي :-



(درجة الانصهار = 146 م°) الفا D جلوكوز

(درجة الانصهار = 156 م°) بيتا D جلوكوز

وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران ويتم هذه التفاعل

أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية ويمكن زيادة سرعة هذا

التفاعل بإضافة كلا من الأحماض أو القواعد إلي التفاعل وهذا يعتمد علي تركيز . ولقد

وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :-

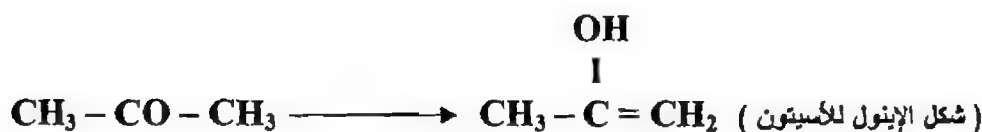
$$k = k_0 + k_H^+ [H_3O^+] + k_{OH}^- [OH^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئي من البريد بين (قاعدي) مع إثنين جزئي من الميتاكريزول (حامضي) وجد أن عملية التغيير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء حيث أن الميتاكريزول له خواص الحمض فقط والبريد بين له خواص القاعدة فقط وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما معاً في نفس الوقت أي أنه لابد من وجود الحمض (يعطي البروتون) والقاعدة (تكتسب البروتون) ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

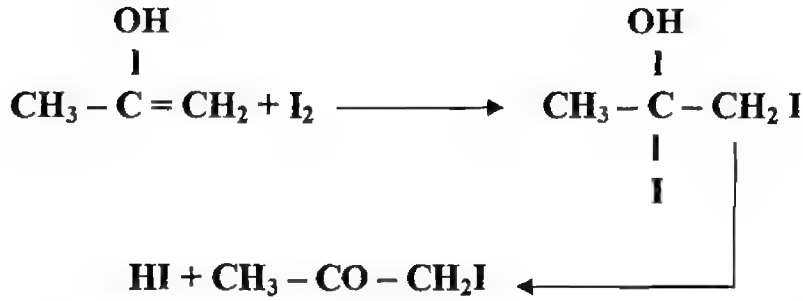


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئي الفا جلوكوز وتفتح الحلقة ويكون مركب وسط أنيوني . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئي الميتا جلوكوز .

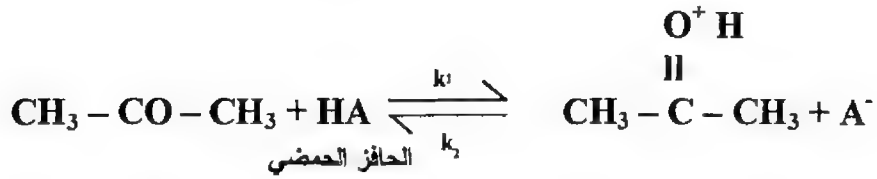
المثال الثاني : هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم في وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد علي تركيز اليود ولا يتغير عند إستبدال اليود بالبروم وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير في المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل (تفاعل تكوين الإينول) أي :



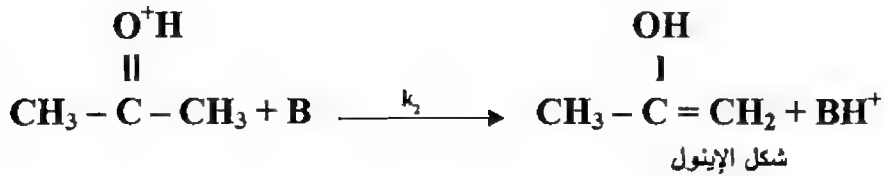
وتحول الأسيتون من الشكل العادي إلى الشكل الإينول هو الذي يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلي :-



وهذا التفاعل للأستيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل فنجد أولاً بأخذ
 الأسيتون البروتون من الحامض الذي يلعب دور الحافز كما يلي :



وعند ظهور الأيون يعطي البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة في
 المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل للأستيتون أي :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحفازين كما يلي :-



وعلي ذلك فسرعة الإينول تكون كالآتي :-

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة لابد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلي :-

$$\frac{d[CH_3-CO^+HCH_3]}{dt} = k_1[HA][CH_3-CO-CH_3] - k_1[CH_3-CO^+-HCH_3][A^-] - k_3[CH_3-CO^+H.CH_3][B]$$

وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :-

$$[CH_3-CO^+-HCH_3] = \frac{k_1[HA][CH_3.CO.CH_3]}{k_2[A^-] + k_3[B]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة في معادلة سرعة الإينول نحصل على :-

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [CH_3 . CO. CH_3][HA][B]}{k_2 [A^-] + k_3 [B]}$$

وبالنظر إلى المعادلة نجد أن أنه لابد من الحصول على تركيز (A^-) وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الأينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة (التفاعل مع اليود) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإينول وباستخدام ثابت الإتزان K في التفاعل التالي :-



فإن :-

$$K = \frac{[HA][B]}{[BH^+][A^-]}$$

$$K = \frac{[HA][B]}{[K][BH^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة في معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d [\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{BH}^+]}{k_2 [\text{HA}] + k_3 K [\text{BH}^+]}$$

وإذا كان $k_2 [\text{HA}] \gg k_3 K (\text{BH}^+)$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

$$\frac{d [\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{BH}^+]$$

وهذا يعني أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدي العام :

وإذا كان $k_3 K [\text{BH}^+] \gg k_2 [\text{HA}]$ فإن المعادلة السابقة تصبح .

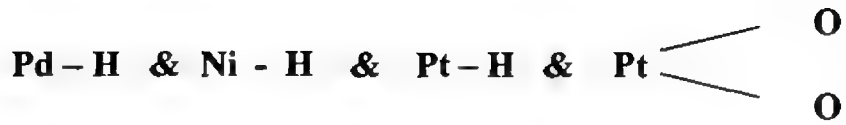
$$\frac{d [\text{إينول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}]$$

وهذا يعني أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضي العام .

التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :

Heterogeneous Catalytic Reactions :-

وضع مندليف 1886 م نظرية المركب الوسط لتفسير تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة ، حيث يبين أن خواص الجزيئات علي السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها فالعمليات التي ترند منها الجزيئات علي السطح تصاحب بانطلاق حرارة تستخدم في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلينسكي وطبقاً لهذه النظرية فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيط والمركبات الوسيطة عبارة عن مركبات إمتصاص مثل :



ألفه عامل الحفز الغير متجانس :

ولو نظرنا إلى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفه طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Pt , Pd , Ni , Cu تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة (إدخال الهيدروجين) وكذلك إزالة الهيدروجين بينما نجد Al_2O_3 أكسيد الألومونيوم يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بالإضافة إلى كبريتات الألومونيوم $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2$ بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

أسترجاع عامل الحفز :

ومثال على ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :-



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :

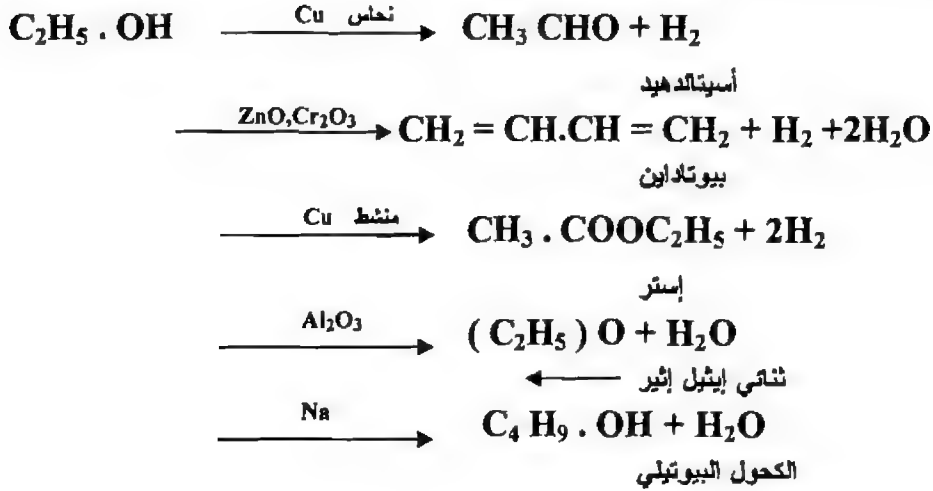


ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز



الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :-

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة الحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على إختيار عامل الحفز وحالته كما يلي :



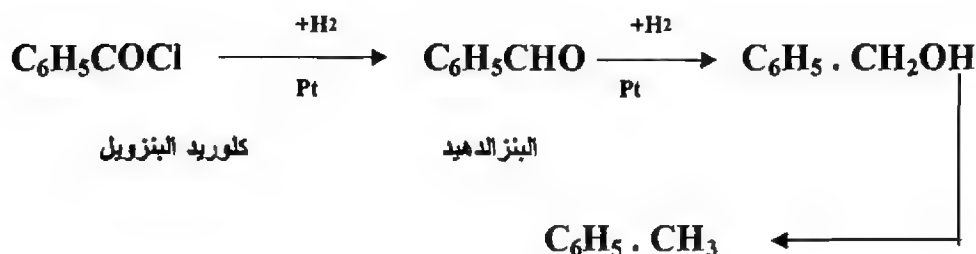
والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطي إمكانية حصر التفاعل في إتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز غير المتجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة وطبقاً لنظرية المركب الوسط فالتأثير الإختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسطية من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

ظاهرة تسمم العامل الحافز :-

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلياً عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S والثيوفين CS_2 والمركبتان $(-\text{SH})$ وحمض الهيدروسيانيك HCN ، وأول أكسيد الكربون CO ، والهالوجينات الحرة مثل I_2 ، Cl_2 ، Br_2 والزنبق Hg وأملاحه مثل كلوريد الزنبق HgCl_2 ، وسيانيد الزنبق $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ومركبات الفوسفور

والقصدير والرصاص ، ويتسم العامل الحافز نتيجة لإمتصاصه المادة السامة علي سطحه (أو المسممة) وأما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي ولفهم ذلك نري المثال التالي :-

البلاتين يتسم لوجود أول أكسيد الكربون CO وثاني كبريتيد الكربون CS₂ وعند وضعه بعد ذلك في مخلوط نقي من الغازات المتفاعلة نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H₂S أو الفوسفين PH₃ فهذا التفاعل غير عكسي وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزي مرة أخرى . وأحياناً يمكن إستخدام العامل الحافز المسمم في توجيه التفاعل في إتجاه محدد وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل في محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول علي الطولوين بعد عدة خطوات كما يلي :-



ويلاحظ في هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين Pt بكمية صغيرة من مركبات الكبريتيك وذلك بخلطة مع المواد المتفاعلة أو بإستخدام مذيب البنزين غير النقي وبهذه الطريقة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التي ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا في وجود الحديد كعامل حفز فإن التفاعل يتسم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H₂S أو بخار الماء وهذا التسمم غير عكسي وفي هذا التفاعل نجد أن الحديد يتسم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد ويمكن إسترجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لإختزاله إلي الحديد وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفي هذه

الحالة يكون التفاعل عكسي بمعنى أنه يمكن تجفيف الغازات التي تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلافي حدوث التسمم كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم في تحضير الأمونيا وهي أكاسيد النيتروجين وثاني أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة في تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك في تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً في تفاعل أكسدة ثاني أكسيد الكبريت وفي التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن إستخدام البلاتين كمادة حفازة وفي هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهي الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أي أن تأثير أول كمية تضاف إلي العامل الحافز يكون كبيراً جداً بينما يقل تأثيرها بعد ذلك ويمكن تقسيم المواد التي تسمم البلاتين الي ثلاثة أنواع وهي :-

1- مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها

2- الجزيئات التي تحتوي علي رابطة ثنائية أو ثلاثية .

3- الجزيئات التي تحتوي علي النيتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الأنتيمون Sb الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم Se والتلوريوم Te .

وتبين أن المواد التي تحتوي علي خمس الكترونات في الغلاف d فإن أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التي لا يوجد بها الغلاف d في التركيب الإلكتروني أو التي تحتوي علي أربع الكترونات فقط في الغلاف d مثل الكروم Cr^{++} فهي كلها مواد غير سمية .

كما يتبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذي يحتوي علي العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك بإستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثاني كبريتيد الكربون CS_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S وكبريتيد الألكيل والثايول وكذلك ثاني أيل ثنائي الكبريتيد ، وتبين أن :-

• عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثير السمي يزداد بزيادة الوزن الجزيئي للمركب الذي يحتوي علي العنصر السام وأن التأثير السمي يقل بزيادة طول السلسلة في مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثنائية في المركب يسبب تقليل سمية المركب ولقد وجد أنه عند إجراء بعض التفاعلات التي تحتوي علي

الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية تظل بعض بقايا هذه المواد على سطح عامل الحفز ، ويحدث ذلك كثير عند إستعمال السليكا - الأمونيا والسيليكا - مغنسيوم كعوامل حفازة في تفاعل تكسير البترول كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح عامل الحفز كما في سطح أكسيد الكروم Cr_2O_3 الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات . وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أكسيد الحديد ذلك عند إستعماله كعامل حافز ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أي الأحوال وذلك بمعالجة بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

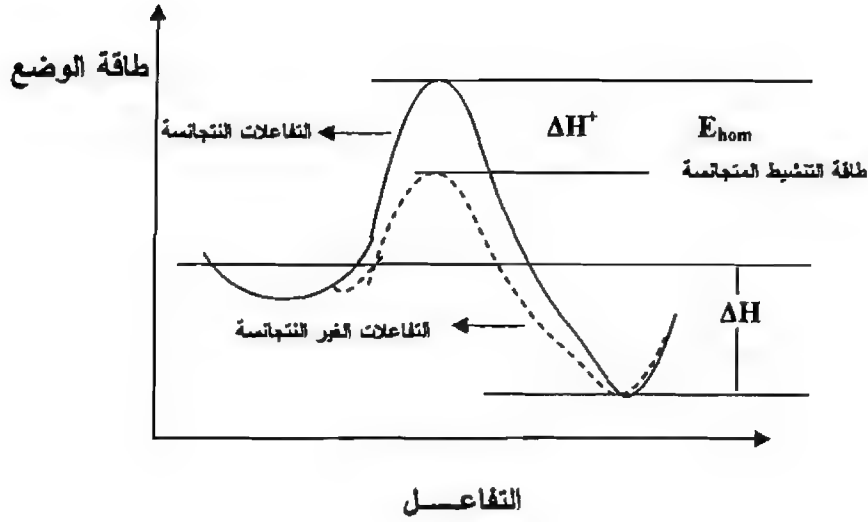
عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة

Activation Process in Heterogeneous Reactions.

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات غير المتجانسة بالمقارنة مع التفاعلات المتجانسة ويتضح من الجدول الآتي :-

الفرق	طاقة التنشيط الغير المتجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
125 79	59 105	184 184	Pt Au	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ $2HI \longrightarrow H_2 + I_2$
124 111	121 134	245 245	Au Pt	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$ $2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$
163 105 101 129	163 121 125 129	326 326 236 236	W Mo Fe OS	$2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$ $2NH_3 \longrightarrow N_2 + 3H_2$
105	230	335	Pt	$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2$
188 159	63 92	251 251	Pt Pt	$2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$ $2SO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3$

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة وغير المتجانسة كما في الشكل التالي :



ونري أن منحني الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط E_{hom} ينخفض مرة واحدة حتي يصل إلي مستوي المواد الناتجة وفي التفاعلات الحفزية غير المتجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط E_{Act} ولكن يكون مستوي الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة إمتزاز للمترابك النشط .

نظريات الحفز : Theories of Catalysis :-

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها إختلافاً كبيراً ومن هذه النظريات :

- 1- نظرية المراكز النشطة .
- 2- نظرية تكوين مركب وسط .

- 3- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
- 4- نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
- 5- النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

أولاً : نظرية المراكز النشطة : Theory Of Active Centers :-

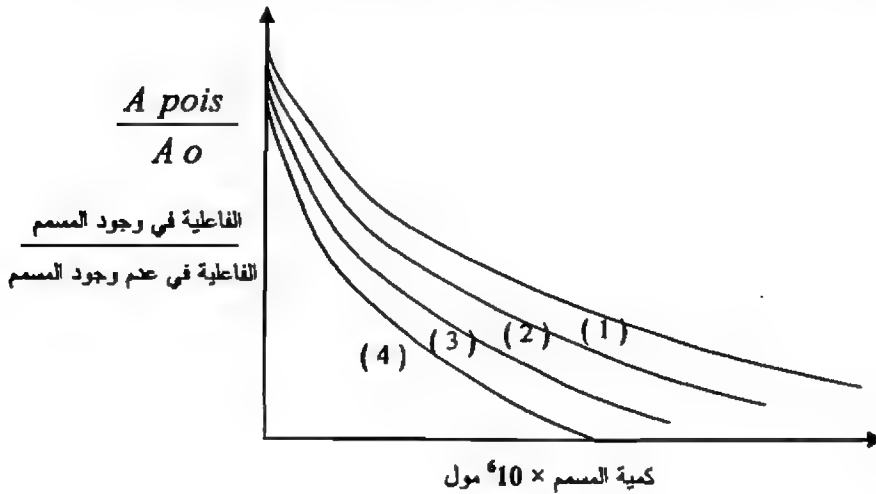
ويأتي شرح هذه النظرية في نقطتين :-

- أ - تسم عامل الحفز .
- ب - نظرية تبلور .

(أ) تسم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلى عامل الحفز فإما تؤدي إلى تسمم دائم أو مؤقت والشكل التالي يبين أن الإنخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث :

- 1 () منحنى هدرجة السيكلوهكسان بواسطة البلاتين باستخدام البريدن كمسمم .
- 2 () منحنى هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين باستخدام أيون السيانو كمسمم .
- 3 () منحنى هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين باستخدام هيدروجين الأرزينيد كمسمم .
- 4 () منحنى هدرجة حمض الكريتونيك بواسطة البلاتين باستخدام الثيوفين كمسمم .



ويُتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي (الفاعلية الحفزية) بنسبة 70 إلى 80 % .
وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى خفض الفاعلية الحفزية يقل بحدّة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحني السابق إلى المعادلة التالية

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C$$

حيث أن :-

- A_{pois} = النشاط الحفزي (الفاعلية) بعد إضافة المسمم .
- A_o = النشاط الحفزي (الفاعلية) قبل إضافة المسمم .
- α = معامل التسمم .
- C = تركيز المسمم (كميته) .

المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حافز وكذا أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسومة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .
ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل إعتقاداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :-

حجم 100/CO جم من النحاس بالمسم ³	% $\frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$
.05	11
.08	9.3
.33	8.3
.69	7.7
1.96	5
9.14	1.3

من ذلك نري أن 0.05 سم³ من CO قد سممت 90 % من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح إمتزاز إلى حد التشبع بحوالي 10 سم³ من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً يمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

$$90 \% \text{ من السطح النشط حفزياً } = \frac{0.05 \text{ سم}^3 \times 100}{100 \text{ سم}^3}$$

$$= 0.5 \% \text{ من مراكز الإمتزاز النشطة}$$

وهذه النتيجة توضح مدي صغر الجزء من السطح النشط الذي حدث له تسمم أما باقي سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة . وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة ومنها تسمم النيكل كعامل حفز في تفاعل هدرجة الإيثيلين وذلك بإستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً يحدث لجزء بسيط جداً منها حوالي 0.1 % إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) . وأيضاً في حالة إستخدام الحديد كعامل حافز في تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة 0.1 % .

مما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدي إلى إستنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس بل يتكون بين مراكز أمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذي يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة .

وتعزي درجة الإنخفاض في فاعلية عامل الحفز إلى إدمصاص الجزيئات للمسمم علي سطحها وهذه تعتمد علي التركيب الكيميائي للمسمم . فعند دراسة إختزال بارانتروفينول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون علي هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب في القواعد مثل الألومونيوم . ثم الغليان في محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم عند ذلك نحصل علي عامل الحفز نشطاً .

(ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة : Taylor's Theory of Active Centers

من المعروف أن الذرات علي سطح أي معدن أو أي جسم حقيقي لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللوري لها أن تكافؤاتها تامة التشبع .

ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقيّة التكافؤات غير مشبعة وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البللورية ولكن مثل الذرات التي لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائي علي سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات توجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذي تحتل في الشبكة البللورية علي السطح المستوي وفي الأحرف أي الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة والتشوهات المختلفة علي سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية في البللورة فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التي تملك أقل تكافؤات مشبعة إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التي تمتلك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزي فقط إلي الجزيئات المتبقية والتي لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أي تكون طاقتها أعلى بمعنى وأنه كلما كانت طاقة الجزيء عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما يبين تيلورز أن قيم حرارات الإمتزاز علي الأحرف والزوايا في البلورات وأيضاً علي حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقي السطح .

ثانياً : نظرية تكوين مركب وسط :-

الأساس العلمي :-

- أ - بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج الي طاقة عالية لكي تتم .
- ب- لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلي المتفاعلات عامل حفز .
- ج- يتحد عامل الحفز مع أحد المتفاعلات ويتكون مركب وسطي غير ثابت .

- د - هذا المركب الوسيط يدخل في تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
هـ - يتحرر الحافز مرة أخرى ويستمر في تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتي :-

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) هذا التفاعل يحتاج الي طاقة عالية لذلك يضاف الي المتفاعلات عامل الحفز (S) فيحدث التفاعل علي مرحلتين :

(أ) يتحد عامل الحفز (S) مع المادة (A) مثلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج الي طاقة كبيرة أي :



(ب) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز .

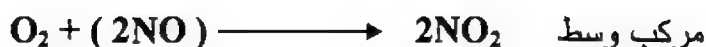


والأمثلة علي ذلك كما يلي :-

أولاً : عملية تحضير حمض الكبريتيك في الصناعة :-

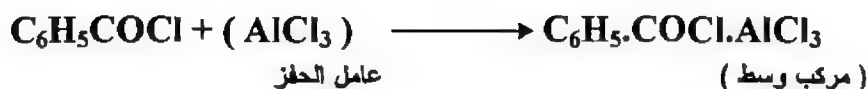
يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة الغرف الرصاصية وذلك عن طريق إتحاد ثاني أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد البريت في وجود أكسيد النترك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :-

(أ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكوناً ثاني أكسيد النيتروجين (مركب وسط)
(ب) ثم يتفاعل ثاني أكسيد النيتروجين مع ثاني أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



ثانياً : تحضير البنزوفينون $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C}_6\text{H}_5$ من كلوريد البنزويل :

ويتم ذلك بإدخال مجموعة أسيل ($\text{R}-\text{CO}-$) في حلقة البنزين (تفاعلات فريدل - كرافت) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائي كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :-
يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم مكوناً مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز وهو كلوريد الألومنيوم أي :-



وتجدر الإشارة هنا إلي أن هذه النظرية نجحت نجاحاً نسبياً في تفسير الحفز المتجانس ، ولكن يصعب تطبيقها في حالة الحفز غير المتجانس .
كما أنه في التفاعل السابق نجد أن مجموعة الإستيل تنشأ من حمض عضوي R.COOH بعد نزع مجموعة الهيدروكسيل وبذلك تبقى مجموعة الإستيل ($\text{R}-\text{CO}-$) أي : مجموعة كربونيل مرتبطة بمجموعة الكيل أو أريل .

ثالثاً : النظرية الحديثة للحفز بالتلامس

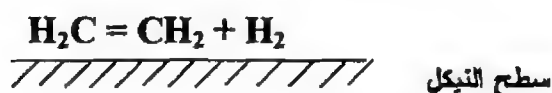
وتطبق هذه النظرية غالباً في حالة الحفز غير المتجانس حينما يكون الحافز مادة صلبة والمتفاعلات غازات .
الأساس العلمي :-

1 - يمتاز الحافز جزئيات المتفاعلات علي سطحه ويتم ذلك عن طريق تكوين

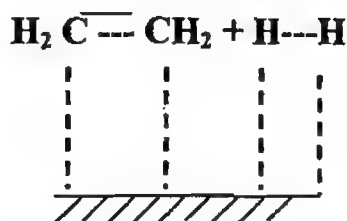
روابط كيميائية ضعيفة مع التكافؤات الحرة الموجودة علي سطح الحافز .
 2 - نتيجة لزيادة تركيز المواد المتفاعلة بجوار بعضها تتلامس المتفاعلات ويتم
 الإتحاد بينها علي سطح عامل الحفز ، وبذلك تزداد سرعة التفاعل (تبعاً
 لقانون فعل الكتلة) .

ومثال ذلك : الهدرجة الحفزية للإيثيلين :-
 ويتم هذا التفاعل من الأثيلين مع الهيدروجين لتكوين الإيثان علي سطح البلاتين أو
 النيكل لعوامل حفازة كما يلي :

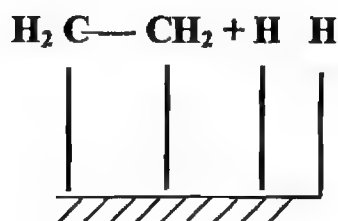
1- تنتشر جزيئات الإثيلين وجزيئات الهيدروجين علي سطح النيكل أو البلاتين .



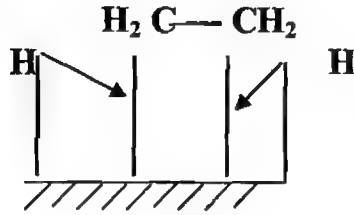
2- يبدأ تكوين روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي
 الكربون في جزيء الإثيلين وفي نفس الوقت تبدأ الرابطة باي (π) في جزئي الإثيلين
 تنكسر وكذلك تتكون روابط أمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي
 الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين .



3 - تقوي روابط الأمتزاز وتتلاشي الرابطة باي في جزيء الإثيلين وتتلاشي الرابطة
 التساهمية في جزئي الهيدروجين ويتحول الي هيدروجين ذري نشط .



4 - يهاجم الهيدروجين الذري النشط الإثيلين ويتكون الإيثان .



5 - تتلاشي روابط الأمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .



تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

1 - تزداد كفاءة عامل الحفز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح الماز .

2 - في حالات تسمح عامل الحفز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقل أو توقف من نشاطه .

"الأسئلة"

- 1- أكتب مذكرات وافية عن :
عملية الحفز - عامل الحفز - الحفز المتجانس - الحفز غير المتجانس
- 2- اشرح الخصائص العامة للحفازات ؟
- 3- تكلم عن تحضير عامل الحفز ؟
- 4- اشرح التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية ؟
- 5- وضح بالمعادلات الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية المتجانسة؟
- 6- اشرح بالتفصيل عملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين ؟
- 7- بين ميكانيكية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات ؟
- 8- أكتب مذكرات عن :
أ - الحفز الحامضي والقاعدي .
ب- الحفز الحامضي والقاعدي النوعي .
ج - الحفز الحامضي والقاعدي العام .
- 9- وضح ميكانيكية التفاعل الحفزي المتجانس وهو تفاعل تكثيف الدول ؟
- 10- اشرح ماذا يحدث عند تفاعل الأسيتون واليود في وجود عامل حافز متجانس؟
- 11- أكتب ما تعرفه عن :
أ - الفه عامل الحفز غير المتجانس .
ب - إسترجاع عامل الحفز .
ج - الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره .
د - ظاهرة تسمم العامل الحافز .
- 12 - اشرح العلاقة بين تركيب العامل المسمم والنشاط الحفزي ؟
- 13 - تكلم بالتفصيل عن ما يأتي :
أ - نظرية المراكز النشطة .
ب- نظرية تيلورز للمراكز النشطة .
ج - نظرية تكوين مركب وسط .
د - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .

الباب التاسع كيمياء السطوح

الباب التاسع

" كيمياء السطوح "

Surface Chemistry

مقدمة :

تخضع جزيئات الطبقة السطحية لجذب غير متساو من قبل الطبقات الداخلية للمادة والوسط المتاخم للطبقة السطحية ، بينما الجزيئات في الطبقات الداخلية من المادة تتعرض لجذب متساوي وسطياً في جميع الاتجاهات تسببه الجزيئات المحيطة . ولهذا فإن خواص الطبقة السطحية للمادة تختلف دائماً بعض الشيء عن خواص الأجزاء الداخلية للمادة . وتؤثر الخواص السطحية علي الخواص الأخرى للمادة إذ يظهر هذا التأثير ضعيفاً عندما يكون سطح المواد غير كبير . ولكن كلما زاد سطح المادة أو زادت مساميتها إشتد تأثير الخواص السطحية حيث يصبح كبيراً . فعند تفتيت المادة يزداد السطح الإجمالي لجسيماتها فمثلاً إذا أخذنا مكعب من المادة طول ضلعة 1 سم وتم تفتيته الي مكعبات أصغر . فإذا حصلنا بعد التفتيت علي مكعبات طول ضلعها 10^{-7} سم . فإن هذا السطح يساوي عندئذ 6000 م² .

وكذلك عند زيادة التفتيت نجد أن الذوبانية تزداد . ولهذا تتمتع البلورات الصغيرة بذوبانية أكبر من ذوبانية البلورات الضخمة .

يتكون السطح الفاصل بين غاز وسائل أو وسائل من طبقة رقيقة يختلف سمكها حسب نوعية الصنفين والحالة العامة المحيطة بها من درجة الحرارة وضغط . وتختلف خواص ذلك السطح الفاصل عن خواص كلاً من الصنفين الملامسين له حيث تخضع الي القوي الجزيئية لكلا الصنفين وتختلف الخواص الكيميائية والفيزيائية للسطح الفاصل (الطبقة السطحية) إختلافاً كاملاً عن خواص الأصناف المجاورة له وذلك نتيجة وجود طاقة حرة إضافية في الطبقة السطحية ناتجة عن القوي الضاغطة المؤثرة عليها وتنتج تلك القوي عن عدم الأتزان الحادث في الروابط الجزيئية للطبقة السطحية و كل ذلك يؤدي الي أن الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية تكون في حالة مختلفة

تماماً عن حالة الجزيئات الموجودة في الأطوار المجاورة لها . حيث تكون الجزيئات الموجودة في الطبقة السطحية محاطة من جهة بجزيئات من نوع معين بينما في الجهة الأخرى يوجد جزيئات مختلفة تماماً عنها شكل (1) ولتأخذ مثال علي ذلك :



شكل (1) السطح الفاصل بين غاز وسائل

، سائل وسائل

سائل مع بخاره . نجد أن الجزيء الموجود داخل السائل يخضع لقوي متساوية من جميع الإتجاهات وهي القوي التي تربط بين الجزيئات بينما يكون الجزيء الموجود في الطبقة السطحية مشدود إلي داخل السائل بقوي أكبر من التي تشده إلي بخار السائل وذلك نتيجة لأن جزيئات بخار السائل متباعدة بشكل كبير عن بعضها البعض فإن سطوح السوائل تميل إلي التقلص لإعطاء أصغر سطح ممكن في حالة غياب قوي خارجية وهذا ما يتضح في أن قطرة السائل تأخذ شكل كروي لأنه يمثل أصغر سطح ممكن لنفس الكمية من المادة .

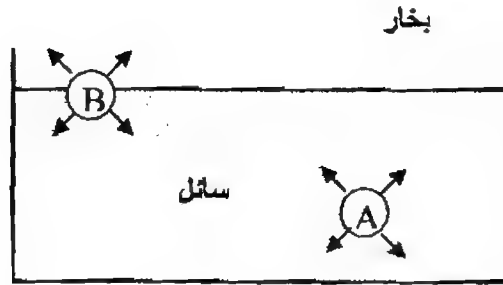
التوتر السطحي :-

إذا حاولنا زيادة السطح الفاصل بين صنفين أي نقل جزيئات من داخل أحد الصنفين إلي السطح يجب القيام بعمل ضد قوي الترابط الجزيئية أي القوي بين الذرات أو الأيونات أو الجزيئات حيث يخترن ذلك علي شكل طاقة سطحية :

$$V = \frac{dG}{dA} \quad \text{معادلة :}$$

حيث تمثل V تمثل الطاقة السطحية بينما dG تمثل الزيادة في الطاقة الحرة المتكونة عندما يزداد السطح بمقدار dA عند درجة حرارة وضغط ثابتين مع ثبات عدد الجزيئات وينتج عن ذلك تمتع جزيئات الطبقة السطحية بطاقة حرة أعلى من الجزيئات الأخرى وهذه الطاقة الإضافية في وحدة السطوح للطبقة السطحية يطلق عليها التوتر السطحي ويرمز لها بالرمز V .

ويوضح الشكل (2) حالة سائل مع بخارة ونجد أن جزيئات (A) الموجودة داخل السائل تكون واقعة تحت تأثير قوي متساوية من جميع الاتجاهات ومحصلتها صفر .



أما الجزيئات (B) الواقعة على السطح فإنها تكون واقعة تحت تأثير قوي جزيئات السائل من جهة وقوي جزيئات البخار من جهة أخرى وبذلك القوي غير متساوية وبالتالي فإن محصلتها تكون ذات قيمة وهي متجهة الي داخل السائل من خلال ذلك يتضح لنا بأن التوتر السطحي هو عبارة عن الشغل اللازم لزيادة سطح السائل بمقدار 1 سم ، إذا كانت الزيادة في السطح قدرها dA فإن الشغل اللازم لعمل تلك الزيادة نحصل عليه كما يلي :-

$$dW = -V \cdot dA$$

$$= -dG$$

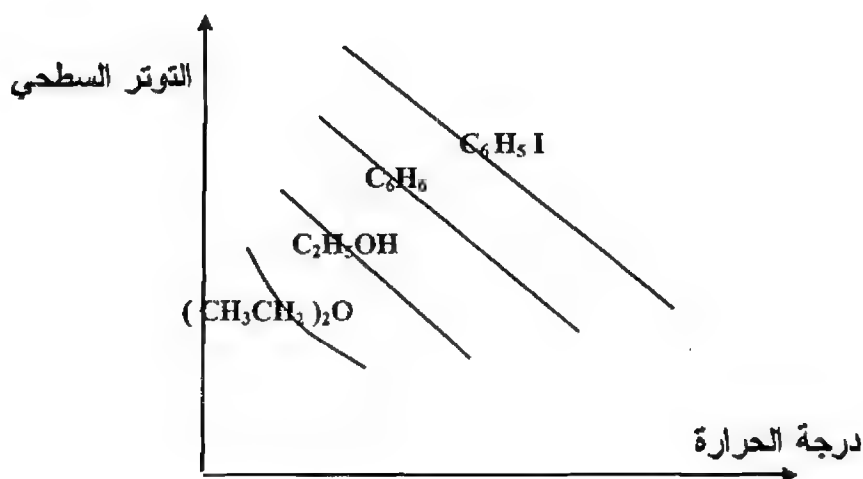
$$dG = V \cdot dA \quad \text{حيث أن}$$

γ التوتر السطحي (أرج / سم²) و dW الشغل المبذول و dG التغير في الطاقة الحرة . ويقاس التوتر السطحي بأرج / سم² (erg / Cm^2) وهي تساوي داین / سم (dyne / Cm) والجدول التالي يبين التوتر السطحي لبعض السوائل :

السائل	الماء H_2O	كلوريد البنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	البنزين C_6H_6	الكلورفورم CHCl_3	الهكسان C_6H_{12}	الكحول الإيثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
التوتر السطحي داین / سم	72.8	33.2	28.88	27.1	26.54	22.03

علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة :

هناك علاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة حيث أن بتغير درجة الحرارة يؤدي الي تغير القوي التي تربط بين الجزيئات وبالتالي تغير قيمة التوتر السطحي . فإرتفاع درجة حرارة سائل يؤدي الي تمدة وبالتالي إنخفاض قوي الجذب للجزيئات داخل السائل أو في بخاره مما ينتج عنه نقصان في التوتر السطحي ويوضح الشكل تغير التوتر السطحي لبعض السوائل بدلالة درجة الحرارة (شكل 3)



شكل (3) يوضح علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة لبعض السوائل

نلاحظ أن العلاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة خطية لأغلب السوائل مثل يوديد البنزين والبنزين والكحول الإيثيلي وثنائي إيثيل إيثر . ويطلق إسم الدرجة الحرجة T_c علي درجة الحرارة التي ينعدم عندها التوتر السطحي وتختلط الأصناف مع بعضها البعض . ولقد افترض فاندرفال أن العلاقة الرياضية بين التوتر ودرجة الحرارة بما يلي :

$$V = V_o \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

حيث تمثل V_o التوتر السطحي عند درجة الصفر .

T_c درجة الحرارة الحرجة .

ولقد وضع العالم أيتوفوس العلاقة التي تربط بين درجة الحرارة والتوتر السطح والكتلة الجزيئية وهي :

$$V (M/d)^{2/3} = K (T_c - T)$$

حيث أن M تمثل الكتلة الجزيئية .

d كثافة السائل .

K معامل درجة الحرارة أو ثابت أيتوفوس .

الخاصية الشعرية :

إذا وضعنا أنبوبة شعرية في كأس به سائل ... لفإن السائل يرتفع في الأنبوبة الشعرية أو ينخفض تبعاً لقوي الترابط بين جزيئات السائل وقوي الالتصاق بين جزيئات السائل من جهة وجزيئات المادة التي تتكون منها الأنبوبة الشعرية حيث هذه القوي تحدد الزاوية الواقعة بين سطح السائل وجدار الأنبوبة الشعرية (الزاوية θ) . فإذا كانت قيمة الزاوية θ أقل من 90 درجة فإن السائل يبلل جدار الأنبوبة ويشكل سطحه منحني مقعر ويرتفع الماء في الأنبوبة الشعرية . أما إذا كانت الزاوية θ أكبر من 90 درجة

فإن شكل السطح يكون محدباً ويؤدي الي هبوط السائل في الأنبوبة الشعرية عن مستواه في الإناء الحادي وتسمى تلك الظاهرة بالخاصية الشعرية وإذا فرضنا أن h هي إرتفاع السائل إذا كان معقر أو المسافة بين سطح السائل ونهاية الإناء الحادي إذا كان السائل محدب فإن الإرتفاع h يتناسب مع قيمة التوتر السطح للسائل وقابلية تبلل جدار الأنبوبة الشعرية بالسائل غير أن إرتفاع السائل ينتج عنه قوة معاكسة في الإتجاه الأسفل نتيجة قوة الجاذبية الأرضية ويمكن حساب الإرتفاع الذي يصله مستوي سطح الماء في الأنبوبة الشعرية بدراسة أتران عمود الماء في الأنبوبة الشعرية حيث أنه يخضع الي قوتين هما : وزن عمود الماء . وكذلك قوة سحب السائل لأعلي . ووجد أن قوة وزن عمود الماء قيمتها :

$$F_1 = \pi r^2 h \cdot d \cdot g$$

حيث r هي نصف قطر الأنبوبة الشعرية

و h هي إرتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية عن سطح السائل في الإناء الحاوي .

و d هي كثافة السائل .

و g هي عجلة الجاذبية الأرضية .

ووجد أن قوة شد السائل للأعلي قيمتها :

$$F_2 = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

علماً أن القوة F_2 تمثل الضغط الشعري مضروباً بالسطح ($\pi r^2 \cos \theta$)

$$F_2 = \Delta PS = \frac{2\gamma}{r} \pi r^2 \cos \theta = 2 \pi r \gamma \cos \theta$$

وعند حالة الإتزان نجد أن القوتان متساويتان أي :

$$F_1 = F_2$$

$$2 \pi r \gamma \cos \theta = \pi r^2 h \cdot d \cdot g$$

وبالتالي تكون قيمة إرتفاع السائل مساوية إلي

$$h = \frac{2\nu \cos \theta}{d.g.r}$$

وفي حالة الزئبق فإن h تمثل مقدار إنخفاض الزئبق داخل الأنبوب الشعرية عن مستوي سطح الزئبق في الإناء الحاوي . وتستعمل هذه الخاصية في قياس التوتر السطحي للسوائل .

طرق قياس التوتر السطحي :

من أهم الطرق المستخدمة في قياس التوتر السطحي ما يلي :

1- طريقة الأنبوبة الشعرية :-

نضع أنبوبة شعرية نصف قطرها r في سائل ثم يقاس ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية ونحسب التوتر السطحي من المعادلة

$$\nu = \frac{hdgr}{2 \cos \theta}$$

كما أنه يمكن الإستغناء عن معرفة قيمة r بإستعمال سائلين أحدهما معروف توتره السطحي ولآخر مجهول ويحدد توتره السطحي بقياس إرتفاع كل من السائلين ضمن الشروط بإستعمال نفس الأنبوبة الشعرية بإفتراض أن الزاوية θ مساوية للصفر فإن :-

$$\frac{\nu}{\nu'} = \frac{h.d}{h'.d'}$$

حيث تمثل h إرتفاع السائل المرجو ذو الكثافة d و تمثل h' إرتفاع السائل المجهول ذو الكثافة d' .

2- طريقة القطرة :-

يتألف جهاز القياس من أناء صغير به تدريج لمعرفة كمية السائل وفي نهاية أنبوبة شعرية تعمل علي سقوط السائل قطرة قطرة علماً أن القطرة تسقط عندما يتساوي

وزنها مع قوة التوتر السطحي و ثم وضع السائل المراد قياس توتره السطحي وسائل آخر توتره السطحي معروف وبواسطة المعادلة التالية :

$$\frac{V_1}{V_1 d_1} = \frac{V_2}{V_2 d_2}$$

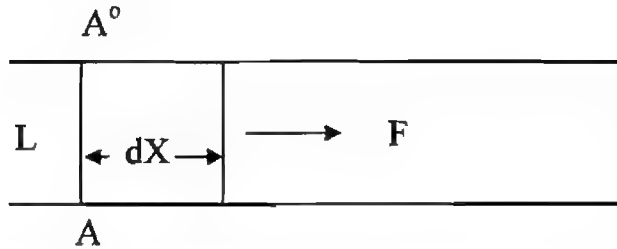
يمكن حساب V_1 بحيث تكون V_2 معروفة علماً أن V_1 , V_2 عبارة عن عدد ثابت من القطرات للسائلين الأول والثاني .

الطاقة السطحية :

من المعلوم أن أي زيادة في السطح قدرها dA تتطلب إستهلاكاً للطاقة الخارجية والعلاقة بينهما هي :

$$dw = - V \cdot dA$$

وعلي العكس من ذلك فإن أي نقص بالسطح ينتج عنه طاقة قدرها $V \cdot dA$ فإذا وضعنا إطار معين أحد أضلاعه AA' قابل للحركة وطوله يساوي L في ماء الصابون. فإنه عند رفع الأطار من الصابون يتكون علي سطحه غشاء رقيق ذو وجهين .



شكل (4) لإطار معدني يحتوي ضلعاً متحركاً ومنغمس في الصابون

هذا الغشاء ينكمش بسبب التوتر السطحي ، فيجذب بإنكماش الضلع المتحرك AA' بمقدار dX والشغل الذي ينتج عن هذه القوة يساوي : $F \cdot dX$ ونتيجة لذلك تتناقص الطاقة الحرة السطحية بمقدار $V dA$ وعلي ذلك فإن $V dA = F \cdot dX$

ولكن $dA = 2L \cdot dX$ وذلك لوجود غشاء ذو وجهين وعلي ذلك فإن :

$$V = \frac{F}{2L}$$

وعلي ذلك فإن V تمثل القوة الواقعة علي وحدة الأطوال وبالتالي يمكن التعبير عن التوتر السطحي بـ دايين / سم . وعند دراسة التغيرات في التوتر السطحي للسطح الفاصل بين سائل نقي وبخاره أو بين سائل والهواء فإن تجمع الطاقة الحرة في السطح عند تكوينه G^s يساوي الطاقة الحرة للمجموعة الحقيقية G مطروحاً منها الطاقة الحرة للمجموعة المثالية $(G^a + G^b)$

$$G^s = G - (G^a + G^b)$$

وعليه التوتر السطحي ، أي الطاقة الحرة السطحية بالإضافة في وحدة السطوح يمكن الحصول عليها من المعادلة :

$$V = \frac{G^s}{A^s}$$

وعند اشتقاق العلاقة السابقة بدلالة درجة الحرارة علي أساس أن مسافة السطح الفاصل لا تتغير بتغير درجة الحرارة فنجد أن :

$$\frac{dV}{dT^s} = \frac{1}{A^s} \frac{dG^s}{dT^s}$$

ولقد دلت التجارب أن قيمة التوتر السطحي تقل خطياً مع ارتفاع درجة الحرارة وعلي ذلك فإن :

$$\frac{dV}{dT} = \text{مقدار ثابت ذو قيمة سالبة}$$

$$\frac{1}{A^s} \frac{dG^s}{dT} = \text{مقدار ثابت ذو قيمة سالبة}$$

وحيث أن دالة الطاقة الحرة السطحية الإضافية بدلالة الحرارة كما هو معروف من قوانين الديناميكا الحرارية يساوي الأنثروبية السطحية الإضافية مع عكس الإشارة :

$$\frac{dG^s}{dT^s} = -S^s$$

بمقارنة العلاقتين الآخريتين نجد أن الأنثروبي يشكل الطبقة السطحية كمية ثابتة وموجبة:

$$S^s > 0$$

أي أن تكون الطبقة السطحية عند درجة حرارة ثابتة يصاحبه إمتصاص للحرارة من محيطها الخارجي .

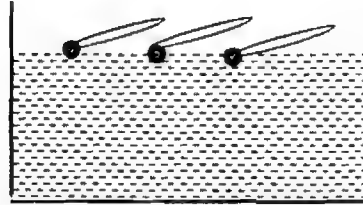
الأغشية السطحية :

إن تفسير وجود قيمه حدية للإمتزاز في مركبات المجموعة الواحدة رغم تغير طول السلسلة الكربونية يكمن في تشكيل الطبقة السطحية وحيدة الجزيء ولقد فسر العالم جيبس هذه الظاهرة حيث أعتبر أن جزيء المادة الفعالة سطحياً مؤلف من قسمين: قسم قطبي ($-COOH$, $-CH_2OH$) وقسم غير قطبي (السلسلة الكربونية) وهكذا عندما تمتاز المادة الفعالة سطحياً علي السطح (محلول مائي - غاز) بينما القسم القطبي من الجزيئ منغمراً في المحلول المائي بينما يخرج القسم الغير قطبي الي طور الغازي وهكذا تتشكل علي السطح طبقة رقيقة من المادة الفعالة سطحياً سمكها جزيء واحد تسمى الطبقة أحادية الجزيء . ولابد من توفير شرطين أساسيين لتشكل طبقة الجزيء هما :

- عدم ذوبان الماء في المذيب (الماء مثلاً) .
- تبليل المادة لسطح المذيب .

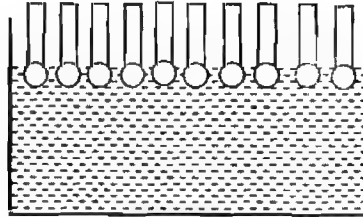
إن تفكك المواد المكونة من قسم قطبي وآخر غير قطبي تتناقص بإزدياد طول السلسلة الهيدروكربونية . أي أن المركبات المتمتعة بسلسلة هيدروكربونية طويلة قادرة علي تشكيل الطبقة الوحيدة الجزيئ . فمثلاً : الحموض الدهنية ($C_n H_{2n+1} \cdot COOH$)

والتي تكون قيمة n أقل من 15 لا تشكل طبقة علي السطح لأنها مواد تذوب في المادة أما إذا كانت قيمة n أكبر من 15 فإن الذوبانية تصبح مهملة وبالتالي تشكل تلك المركبات طبقة علي سطح الماء . وعندما يكون تركيز المادة الفعالة صغيراً فإن السلاسل الهيدروكربونية تسبح علي سطح المحلول المائي بينما تكون المجموعة الوظيفية غاطسة فيه كما في الشكل (5) التالي :



شكل (5) السلاسل الهيدروكربونية تكون علي سطح المحلول المائي بينما المجموعة القطبية تنغمر فيه

ولكن عند إزداد التركيز تنتصب السلاسل الهيدروكربونية شيئاً فشيئاً حتي تصطف الجزيئات بشكل تغطي فيه السلاسل المنتصبة سطح الماء عند التشبع كما في الشكل (6) :

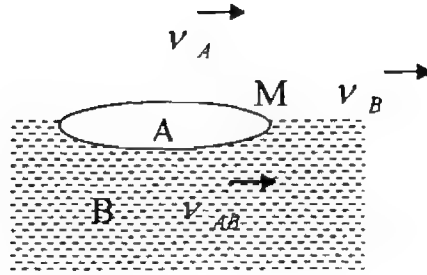


شكل (6) تشكل الطبقة وحيدة الجزيء علي سطح السائل

ويصبح التوتر السطحي للمحلول قريباً من التوتر السطحي للمادة الفعالة بمفردها وهذا ما يفسر تساوي الإمتزاز النهائي max لمركبات الطائفة الواحدة التي تمتلك نفس المجموعة القطبية .

سيلان سائل علي سطح سائل آخر :

نفرض أن لدينا سائلان غير قابلان للإمتزاج (A , B) ، وعند وضع قطرة من السائل A علي سطح السائل B فإن تلك القطرة تبقى محتفظة بشكلها أو تسيل علي سطح السائل . والشكل التالي يوضح القوي المؤثرة علي قطرة من السائل A الموجودة علي السطح السائل B .



حيث v_A التوتر السطحي للسائل A ، v_B التوتر السطحي للسائل B ، v_{AB} التوتر السطحي بين A و B ولكي تبقى القطرة كما هي فلا بد أن تكون محصلة القوي شعاعياً مساوية للصفر :

$$\vec{v}_{AB} + \vec{v}_A + \vec{v}_B = 0$$

وفي الحالة التي تكون فيها الزاوية α صغيرة جداً (حالة وجود ألفة عالية بين السائلين)

$$v_B \geq v_A + v_{AB}$$

وبالتالي تحدث حالة إنسياب للقطرة A علي سطح السائل B ويكون : $W_s \geq W_c$ حيث W_s طاقة الالتصاق ، W_c طاقة التماسك . مما سبق نستنتج أن الإنسياب يحدث عندما تكون القوي الرابطة بين A و B أقوى من القوي الموجودة داخل السائل ذاته . ويعبر معامل الإنسياب (S) عن الفرق بين طاقة الالتصاق وطاقة التماسك

$$S = W_a - W_C$$

أي أن الطاقة المعطاة في السننتيمتر المربع الواحد أثناء عملية الإنسياب :

$$S = V_B - V_A - V_{AB}$$

وبالتالي فإن الإنسياب يحدث عندما تكون قيمة (S) موجبة . والجدول التالي يبين معامل الإنسياب لبعض السوائل علي سطح الماء عند درجة حرارة 20 م° .

السائل	الكحول البروبيلي $C_3H_7.OH$	البنزين C_6H_6	الهكسان C_6H_{14}	الأوكتان C_8H_{18}	ثنائي كبريتيد الكربون CS_2	البروموفورم $CHBr_3$
معامل الإنسياب	+ 49.1	+ 8.9	+ 3.41	+ 0.2	- 6.94	- 9.58

ونلاحظ من الجدول السابق أن الهكسان والأوكتان يناسبان علي سطح الماء رغم عدم إمتلاكها لمجموعة هيدروفيلية (محبة الماء) وهذا يرجع الي كون قوي الإلتصاق أكبر من قوي التماسك ومن وجهة أخرى فإن ثاني كبريتيد الكربون والبروموفورم لا يشكلان طبقة سطحية رغم إمتلاكها لمجموعة قطبية وهذا بسبب تفوق قوي التماسك علي قوي الإلتصاق مع الماء أن مثل هذه المركبات تعطي قطرة علي شكل عدسة مستقرة علي السطح أو في قعر الوسط المائي وذلك تبعاً للكثافة .

تأثير المجموعة الوظيفية علي قوي الإلتصاق :

تؤثر المجموعة الوظيفية بشكل ملحوظ علي قوي الإلتصاق بينما تأثيرها محدد علي قوي التماسك وبالتالي فإن مقدار ثبات الطبقة السطحية يعتمد علي نوعية المجموعة الوظيفية الفعالة . والجدول التالي يوضح تصنيف المجموعات الوظيفية الفعالة سطحياً :

المجموعة الوظيفية	طاقة الالتصاق W_a	طاقة التماسك W_c	معامل الإسياب S	تكوين الطاقة السطحية
-CH ₂ Cl, -NO ₂	متوسطة	مرتفعة	سالب	لا تكون طبقة سطحية
-CH ₂ O.CH ₃ , -COOCH ₃ -C ₆ H ₄ .O.CH ₃	متوسطة	متوسطة أو ضعيفة	موجب	تكون طبقة غير ثابتة
-C ₆ H ₄ .OH, -CN -CONH ₂ , -COOH -NHCO.NH ₂	متوسطة	متوسطة أو متوسطة	موجب	تكون طبقة ثابتة

سطوح الأجسام الصلبة :

تمتلك الطبقة السطحية للأجسام الصلبة طاقة سطحية عالية إذا ما قورنت بالسطوح السائلة . لذلك تحطيم جسم صلب أو تفتيته يحتاج الي طاقة تكسر الروابط الموجودة داخل الجسم الصلب والتي تشكل قوي التماسك داخل ذلك الجسم . وتتميز الأجسام الصلبة عن السائلة بأن جزيئاتها غير قابلة للحركة الحرة كما هي في حالة السوائل كذلك ليس لديها خاصية تغير سطحها بشكل ذاتي ومن جهة أخرى فإن إعادة تجميع الأجزاء الصلبة التي تم تحطيمها غير ممكنة لاستحالة إجراء تلك الأعادة بشكل دقيق تسمح برجوع كل جزء الي مكانه الأصلي كما كان قبل التحطيم . ولا يمكن في أكثر الأحيان تعريف السطح لجسم صلب تعريفاً دقيقاً لأن السطوح "صلبة غير متجانسة من حيث الجزيئات المشكلة لهذا السطح ، ولذلك فمن الصعب جداً قياس التوتر السطحي للأجسام الصلبة .

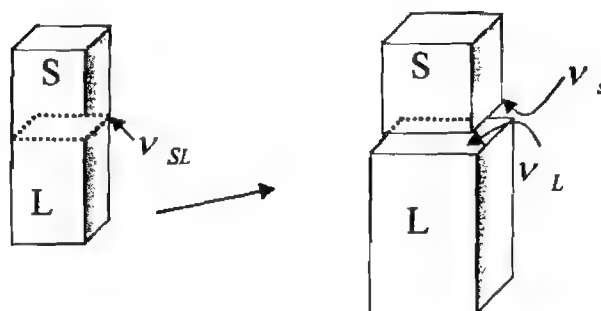
الظواهر السطحية في الأجسام الصلبة :

تشكل قطرة السائل الموضوعة علي سطح جسم صلب ثلاثة أطوار حجمية هي الجسم الصلب وقطرة السائل والهواء المحيط بهما . وتقتصر تلك الأطوار ثلاث سطوح فاصلة هي : السطح الفاصل بين الجسم الصلب والهواء والسطح الفاصل بين الجسم الصلب والسائل (SL) وبين السائل والهواء (L) . ونعبر عن الطاقة السطحية الإضافية منسوبة لوحدة السطوح في كل طبقة من الطبقات السطحية الثلاث بالتوتر السطحي بينهما ، أي التوتر السطحي بين الجسم الصلب والهواء (γ_s) ، وبين الجسم الصلب والسائل (γ_{SL}) وبين السائل والهواء (γ_L) .

قوي التماسك وقوي الالتصاق

تسمى قوي التماسك بقوي الترابط المتجانس نظراً لكونها موجودة داخل الجسم ومتجانسة في طبيعتها . أما قوي الالتصاق فتسمى بقوي الترابط غير المتجانس لكونها تربط بين جزيئات في طورين مختلفين (صلب - سائل ، أو صلب - غاز) . ويعرف الشغل اللازم لفصل جسم سائل عن جسم صلب مساحة مقطعه 1 سم² بشغل الالتصاق ، وهو الشغل اللازم لتحطيم الروابط القائمة بين الطورين علي مساحة قدرها 1 سم² . وإثناء إجراء عملية فصل السائل عن الصلب (مقطعه 1 سم²) يتولد سطحان فاصلان هما السطح الفاصل سائل - هواء وكذلك السطح الفاصل صلب - هواء ، بينما يختفي السطح الفاصل صلب - سائل شكل (7) . إذاً فإن شغل الالتصاق يعطي بالعلاقة التالية :

$$(W_a)_{SL} = \gamma_L + \gamma_s - \gamma_{SL}$$



شكل (7) فصل الجسم الصلب عن السائل لعمود مقطعه 1 سم²

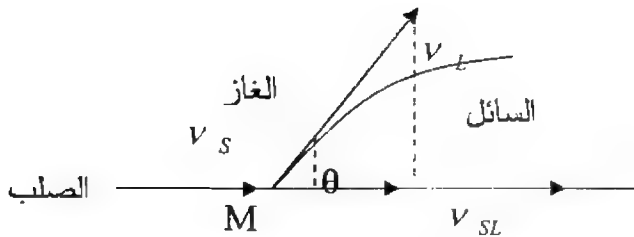
أما طاقة التماسك للجسم فإنها تمثل الشغل اللازم لفصل عمود مقطعه (1 سم²) من مادة سائسة أو صلبة الي جزيئين . فإذا كان لدينا عمود من مادة سائسة مقطعه 1 سم² فإن طاقة التماسك (شغل التماسك) تعطي بالعلاقة التالية :

$$(Wc)_{LL} = 2 \dots\dots\dots (1)$$

وذلك لكون الشغل المبذول لفك الروابط القائمة داخل الجسم السائل قد أنتج سطحين متساويين بين السائل والهواء .

زاوية التماس وزاوية التبلل

لنفترض وجود قطرة من سائل علي سطح أفقي لجسم ص ب (شكل 8) نلاحظ وجود ثلاثة أطوار (سائل - صلب - غاز) وثلاثة سطوح فاصلة (سائل - غاز ، سائل - صلب ، صلب - غاز)



شكل (8) قطرة من سائل علي سطح أفقي صلب

إن القوي المؤثرة في النقطة M تمثل التوترات السطحية المختلفة ويمكن إعطاء محصلتها في العلاقة التالية :

$$V_S - V_{SL} - V_L \cos \theta = 0 \dots\dots\dots (2)$$

حيث تمثل $V_L \cos \theta$ مسقط القوة V_L علي السطح الأفقي بينما تمثل الزاوية θ زاوية لبتلل (أو التماس) . تعرف العلاقة السابقة بعلاقة يونج .

ببتدليل قيمة $v_S - v_{SL}$ في العلاقة (1) بما يساويها في العلاقة (2) نحصل
على علاقة تعطي عمل الالتصاق بدلالة التوتر السطحي للسائل وزاوية التبلل :

$$(Wa)_{SL} = v_L (1 + \cos \theta) \quad \dots\dots\dots (3)$$

وبالتالي تصبح قيمة ذلك العمل قابلة للقياس التجريبي .

نستنتج من العلاقة (3) أن عمل الالتصاق يزداد بتناقص قيمة زاوية θ أي أن السائل الذي لا تبلل سطح الجسم الصلب يظل على شكل قطرات على السطح ، بينما يسيل السائل ذو الألفة العالية للجسم الصلب على سطحه ويغطيه بطبقة رقيقة الي أن تصبح زاوية التبلل معدومة ($\theta = 0$) .

يمكن تصنيف الألفة بين السائل والصلب طبقاً للحالات التالية :

$$(أ) - \text{حالة إنعدام التبلل } \theta = 180^\circ$$

$$\text{عندما تكون } \theta = 180^\circ$$

فإن $\cos \theta = -1$ وبالتالي فإن :

$$(Wa)_{SL} = 0$$

وهذا يعني إنعدام شغل الالتصاق نتيجة إنعدام الروابط بين الجسم السائل والجسم الصلب ، أي استحالة تبلل السائل لسطح الجسم الصلب (مثال : الزئبق النقي على سطح الزجاج النقي) .

$$(ب) - \text{حالة تبلل كامل } \theta = 0$$

أي $\cos \theta = 1$ مما يعطي :

$$(Wa)_{SL} = 2v_L = Wc$$

تمثل هذه الحالة تساوياً بين شغل الالتصاق وشغل التماسك وهي حالة مثالية توافق إنتشار كاملاً وسريعاً للمادة السائلة على سطح الجسم الصلب وتحدث قوي إرتباط بين جزيئات السائل من جهة وجزيئات الجسم الصلب من جهة أخرى مكافئة للقوي الرابطة بين جزيئات السائل ذاتها .

(ج) - حالة تبلل $180^\circ > \theta > 0^\circ$

عندما تكون θ أكبر من 90° وأصغر من 180° فإنها تمثل حالة تبلل ضعيفة ،
بينما إذا كانت تقاس الزاوية θ أصغر من 90° فإنها تمثل حالة تبلل جيدة .
تقاس الزاوية θ بطريقتين :

الطريقة الأولى : بطريقة مباشرة وذلك باستعمال الإسقاط الأشعاعي للقطرة علي شاشة ضوئية ومن ثم قياس الزاوية θ .

الطريقة الثانية : بطريقة غير مباشرة وذلك بغمس صفيحة من الجسم الصلب في السائل ، وإمالة تلك الصفيحة إلي أن نحصل علي جانب منها يندمج إلتواء السائل في نقطة تماس مع الجسم الصلب تكون الزاوية θ في تلك الشروط هي الزاوية الفاصلة بين سطح الجسم الصلب والسطح الأفقي للسائل من الجهة الداخلية للسائل . ويعطي الماء النقي مع سطح الزجاج النقي زاوية تبلل معدومة ($\theta = 0$) ، ولكن إرتفاع قيمة قيمة الزاوية θ يعود علي عدم نقاؤه الماء أو الزجاج .

عملية التبلل :

تعرف عملية التبلل بأنها إزاحة الطور الغازي الملامس لسطح الجسم الصلب وتعويضه بطور سائل بحيث تحلل جزيئات الجسم السائل سطح الجسم الصلب .
ويمكن أن تتم تلك الإزاحة بثلاث طرق مختلفة هي :-

1- تبليل السطح الصلب بوضعه علي سطح سائل بحيث يتلامس إحدي وجوه السطح الصلب مع السائل .

2- التبلل بالتمدد : ويتم العملية بوضع المادة السائلة علي سطح الجسم الصلب وإنتشارها عليه .

3- التبلل بغمر الجسم الصلب داخل الطور السائل .

يكون للتبلل قيمة عملية إذا كانت زاوية التبلل أقل من 90° ، ويحدث أثناء عملية التبلل إنسياب للمادة السائلة علي سطح الجسم الصلب وتشكيل طبقة سمكها عدد من الجزيئات

، وبالتالي يتكون سطح فاصل بين الطورين يتمتع بتوتر سطحي قدرة ν_{SL} . ويمكن عندئذ تطبيق علاقة يونج في حالة الإتزان :

$$\nu_S - \nu_{SL} = \nu_L \cos \theta$$

أما معامل الإنسياب فيعطي بالعلاقة التالية :

$$S = \nu_{SL} - \nu_{SL} - \nu_{SL} = (W_a)_{SL} - (W_c)_{LL}$$

الإمتزاز

عند تلامس جسم صلب مع غاز أو محلول نلاحظ أن جزيئات الغاز تتركز أي يزداد تركيزها بالقرب من سطح الجسم الصلب . ويعرف الإمتزاز بأنه زيادة تركيز المادة عند السطح الذي يفصل صنفين وتنشأ هذه الزيادة في التركيز بالقرب من سطح الجسم الصلب نتيجة قوي غير متوازنة تؤثر علي جزيئاته الموجودة في السطح والجسم الصلب يمتز الغاز عندما يكون ملاسماً له . ذلك لأن الطاقة الحرة لأي سطح تميل الي النقصان ويعتبر هذا الميل هو المسؤول الأساسي عن ظاهرة الإمتزاز وتسمى المادة التي يزيد تركيزها علي السطح بالمادة الممتزة أما المادة الأخرى التي تمتاز الجزيئات علي سطحها فتسمى المادة المازة .

وبصحب عملية الإمتزاز عادة نقصان في الطاقة الحرة (ΔG) للسطح الذي يحدث عليهما يرافقه نقص في الأنثروبي (ΔS) لأن الجزيئات التي تعاني الإمتزاز تصبح مقيدة بسبب إرتباطها بذرات السطح وبذلك تفقد بعض درجات حريرتها قياساً بالحالة التي كانت عليها قبل الإمتزاز .. كما يترتب علي تناقص (ΔG) و (ΔS) في وقت واحد تناقص المحتوي الحراري ΔH بموجب العلاقة التيرموديناميكية التي تربط الكميات الثلاث معاً في درجة حرارة معينة T .

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

تجربة توضح إمتزاز الغازات بالأجسام الصلبة :-

تتلخص هذه التجربة في وضع وضع أنبوبة بارومترية مملوءة بالزئبق في حوض به زئبق ثم إدخال قطرات من النشادر السائل تعلو فوق الزئبق إلى أسفل ثم إدخال قطعة من الفحم المسخنة حديثاً نلاحظ أن عمود الزئبق قد يرتفع الي أصله مرة ثانية .. مما يدل علي أن الفحم قد إمتز النشادر الموجود داخل الأنبوبة ويسمي النشادر بالمادة الممتزة ويسمي الفحم بالمادة المازة .

أنواع الإمتزاز :-

1- الإمتزاز الطبيعي (الفيزيائي) :

تعد سطوح بعض المواد خاملة في عملية الإمتزاز بسبب التشبع الإلكتروني لذراتها وذلك نتيجة للروابط التي ترتبط بها تلك الذرات المجاورة للمادة بنفسها يتم الإمتزاز علي مثل هذه السطوح من خلال قوي التجاذب الطبيعي يدعي هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الطبيعي مثل قوي فاندرفالس

2- الإمتزاز (الكيميائي) :

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الإمتزاز لأمتيازها بعدم تشبع ذراتها إلكترونياً وتبقي ذرات السطوح غير مشبعة إلكترونياً رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة وتميل مثل هذه السطوح الي تكوين روابط كيميائية مع الذرات أو الجزيئات التي يتم أمتزازها علي السطح ويكثر حدوث مثل هذا النوع من الإمتزاز علي سطوح المادة الصلبة .

3- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي :

الإمتزاز الفيزيائي	الإمتزاز الكيميائي
حرارة الإمتزاز أقل من 40 كيلو جول/مول	حرارة الإمتزاز أكبر من 80 كيلو جول/مول
الإمتزاز يكون ملحوظاً في درجات حرارة أقل من درجة غليان المادة الممتزة	يحدث الإمتزاز عند درجات الحرارة المرتفعة
تزداد كمية الإمتزاز مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة	تزداد كمية الإمتزاز مع كل زيادة في ضغط المادة الممتزة
تعتمد كمية الإمتزاز على طبيعة المادة الممتزة أكثر من اعتمادها على المادة المازة	تعتمد كمية الإمتزاز على طبيعة المادة المازة والمادة الممتزة
عملية الإمتزاز لا تشمل على كمية كبيرة لطاقة التنشيط	طاقة التنشيط لها قيمة كبيرة في عملية الإمتزاز
يتكون إمتزاز عديد الطبقات	يتكون الإمتزاز من طبقة واحدة

منحنيات الإمتزاز :

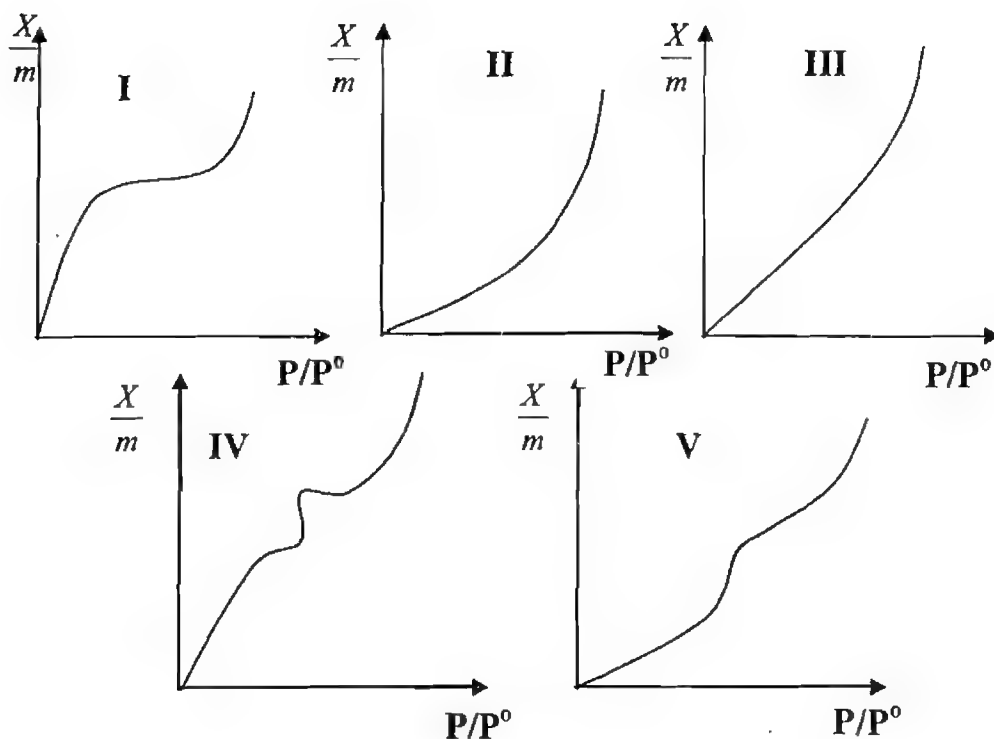
تعتمد كمية الإمتزاز أساساً على طبيعة المادة الصلبة المازة وكذلك على طبيعة جزيئات الغاز الممتزة وتعتبر أيضاً دالة في الضغط (أو التركيز) ودرجة الحرارة وعندما يكون إمتزاز الغاز عند درجة حرارة تقل عن درجته الحرجة فإنه يمكن رسم العلاقة بين كمية الغاز الممتز لكل جرام من المادة المازة مع ضغط الغاز ويسمى هذا المنحني بالإمتزاز وتوجد خمسة أنواع لمنحني الإمتزاز :

النوع الأول: ويمثله المنحني الأول . حيث تتكون طبقة سطحية وحيدة الجزيئة ممتزة على سطح جسم صلب غير مسامي أو ذو مسامات دقيقة جداً مما يؤدي الي أن السرعة الأولية للإمتزاز تكون كبيرة جداً وبالتالي يحدث الإتزان بسرعة وتثبت الكمية الممتزة رغم إرتفاع قيمة ضغط الغاز المحيط بالجسم الصلب .

النوع الثاني : ويمثله المنحني الثاني ويكون الإمتزاز علي سطح المادة الصلبة ضعيفة المسامية أو كبيرة المسامية جداً . حيث تتكون طبقة وحيدة الجزيئية وبعدها طبقات أخرى حيث تزداد الكمية الممتزة بزيادة الضغط .

النوع الثالث : ويمثله المنحني الثالث . حيث تكون السطوح غير متجانسة ولكن بها مراكز نشطة تعمل علي تجمع ذرات الغاز الممتز وبالتالي لا تظهر طبقة وحيدة الجزيئية .

النوع الرابع : ويمثله المنحني الرابع ويتشابه في جزئه الأول مع النوع الثاني وكذلك الجزء الأول من النوع الخامس يتشابه مع النوع الثالث . ولكن هناك إختلاف شديد في الجزء الثاني لكل منهما . والأشكال هي كما يلي :



نظريات الإمتزاز

أولاً : الإمتزاز ذو الطبقة الواحدة

- نظرية لانجمير :-

أعتبر أن سطح المادة المازة الصلبة يتكون من مساحات صغيرة متجاورة (أو فراغات) كل منها يمكن أن يمتز جزيء واحد من الغاز . كذلك تتشابه هذه المساحات (أو الفراغات) في مقدرتها علي أمتزاز جزيئات الغاز ، ولا يؤثر وجود أحد جزيئات الغاز علي أحد هذه الفراغات في خواص الفراغات المجاورة له . وعند الإتزان ، فإن معدل تبخر جزيئات الغاز الممتزة علي الفراغات يتساوي مع معدل تكثيف جزيئات الغاز علي الفراغات الفارغة أو غير المحتلة بجزيئات من الغاز .

ولإستنتاج معادلة لانجمير :

نفرض أن θ هو جزء السطح المشغول بجزيئات الغاز فإن $r \theta$ هو معدل التبخير أو الهروب من هذا السطح ، حيث r هو معدل التبخير من السطح المشغول كلية بجزيئات الغاز عند درجة حرارة معينة . ولكن معدل الإمتزاز يتناسب مع جزء السطح الخالي من جزيئات الغاز ($1 - \theta$) ويتناسب أيضاً مع ضغط الغاز P . لذلك يمكن التعبير عن معدل التكاثر $K (1 - \theta) P$

حيث K هو مقدار ثابت عند درجة حرارة معينة ، ويشمل هذا الثابت علي معامل يتضمن حقيقة أنه ليس كل جزيء يصطدم بالسطح الفارغ يمكنه أن يمتز فوقه . وعند الوصول إلي حالة الإتزان يتساوي معدل التبخير مع معدل التكاثر

$$r \theta = K (1 - \theta) P$$

$$\therefore \theta \frac{K_p}{r + K_p} = \frac{(K/r)p}{1 + (K/r)p}$$

حيث θ هو جزء السطح المشغول بجزيئات الغاز .

- معادلة فريندلش :-

تعتبر معادلة فريندلش معادلة نظرية ، وأكثر توفيقاً عن معادلة لانجمير في شرح وتفسير النتائج العملية وليس لتفسير ميكانيكية الإمتزاز

$$V = K P^{1/n}$$

حيث V هو الحجم الممتز .

P هو ضغط الغاز عند حالة الإتزان .

K , n ثوابت .

وتصف هذه المعادلة النوع الأول فقط من منحنيات الإمتزاز ويمكن التعبير عن التمثيل الخطي لهذه المعادلة :

$$\text{Log } V = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } P$$

ثانياً : الإمتزاز عديد الطبقات

- نظرية الجهد (بولاني) :

تفترض هذه النظرية وجود قوي بعيدة المدى منبثقة من سطح المادة المازة الصلبة وتتسبب هذه القوي في إمتزاز طبقات رقيقة ذات سمك مساو لعدد من أقطار جزيئات الغاز الممتز وحيث أن هذه القوي المتسببة في جذب الجزيئات الي السطح تتناقص إذا بعدت المسافة عن السطح فإن الطبقات الرقيقة الممتزة تبدو كأنها واقعة تحت تأثير ميل في الجهد وفي هذه النظرية يتم تشبيه السطح الصلب للمادة والطبقة الممتزة فوقه مثل الكرة الأرضية والمجال المحيط بها .

ومن فروض هذه النظرية أيضاً أن الإمتزاز يحدث بقوي التجاذب بين السطح والطبقة الأولى التي يحدث بينها وبين الطبقة الثانية قوي تجاذب أيضاً ، وهكذا حتي تصل الي درجة من الضغط مثل القوي بين جزيئات الغاز المحيط بالسطح فيبطل الإمتزاز .

ويمكن قياس قوي التجاذب عند أي نقطة في الطبقة الممتزة والذي يعرف بأنه الشغل المبذول بواسطة قوي الإمتزاز اللازمة لإحضار جزيء من الحالة الغازية في الوسط المحيط الي هذه النقطة

- نظرية الإستقطاب :

تفترض هذه النظرية أن سطح المادة المازة يحدث أقطاباً مزدوجة في الطبقة الأولى من الجزيئات الممتزة ، وهذه الأقطاب بالتبعية تحدث هي الأخرى أقطاباً جديدة في الطبقة الممتزة الثانية وهكذا . ويتناقص عزم الأقطاب الحادثة بزيادة عدد الطبقات الممتزة حتي يتلاشي فيبطل الإمتزاز

- نظرية التكاثر في الأنابيب الشعرية :

في هذه النظرية يتكون سطح المادة المازة من عدد من أنابيب الشعرية الدقيقة ، والتي عند تعرضها لبخار سائل أو غاز فإن جزيئات البخار أو الغاز تتكاثر داخل هذه الأنابيب الشعرية الدقيقة تحت تأثير ضغط أقل من الضغط السطحي المشبع . والمعادلة التالية تعطي العلاقة بين التكاثر ونصف قطر الأنبوبة الشعرية .

$$\frac{P}{P_0} = \frac{2 \gamma}{r P_0}$$

حيث P_0 هو الضغط البخاري المشبع .

r نصف قطر الأنبوبة الشعرية .

R هو الثابت العام للغازات .

v هو التوتر السطحي للسائل .

V هو الحجم الجزيئي .

- نظرية بروناور - أيमित - تيلور (B . E . T) :

يمكن تطبيق هذه النظرية في حالة الإمتزاز الفيزيائي لجزيئات الغاز أو البخار الي عدد من الطبقات وقد أستنتج بروناور - أيमित - تيلور (B . E . T) معادلة لتوضيح الإمتزاز متعدد الطبقات وتقتضئ هذه النظرية تكون السطح من مراكز متجانسة ومتجاورة ، وأن الإمتزاز علي أحد هذه المراكز لا يؤثر علي الإمتزاز علي المراكز المجاورة وذلك كما في نظرية لانجمير . وخلافاً لنظرية لانجمير فإن النظرية تقتضئ أنه عندما تتكون طبقة أولي تغطي جميع السطح فإن التكاثر يحدث لتتكون طبقة ثانية وثالثة وهكذا حتي عديد الطبقات .

ومعادلة B E T هي :

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \frac{P}{P_o}$$

حيث أن : V_m حجم الغاز الممتز عندما يتغطي سطح المادة المازة بطبقة واحدة كاملة V هو الغاز الممتز

C مقدار ثابت عند درجة حرارة معينة

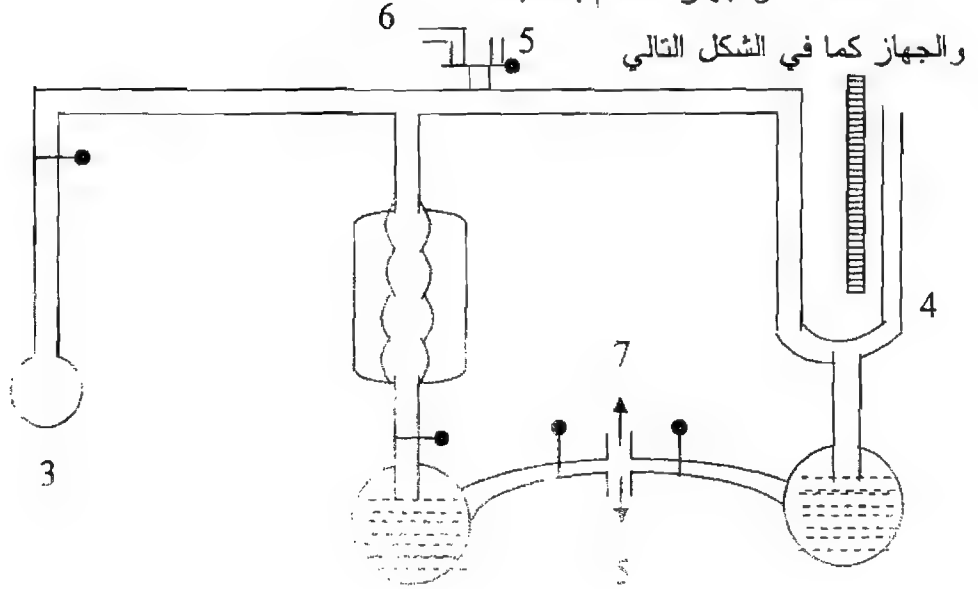
وتعطي هذه المعادلة علاقة خطية بين :

$$\frac{P}{P_o} \quad \text{و} \quad \frac{P}{V(P_o - P)}$$

ويكون ميل الخط المستقيم هو $\frac{(C-1)}{V_m C}$ والجزء المقطوع من محور الصادات هو $\frac{1}{V_m C}$ وتستخدم معادلة B . E . T لقياس مساحة السطح للعوامل الحفازة الصلبة ، وللمواد المازة الصلبة عامة ، وهذه الطريقة دقيقة جداً في تعيين قيمة مساحة السطح ، وذلك بمعرفة مساحة السطح التي يشغلها الجزيء الواحد من المادة الممتزة وهذا يسهل معرفته بقياس كثافة المادة الممتزة في حالتها السائلة . ويتألف جهاز B . E . T من الأجهزة التالية :

1- جهاز لحفظ النيتروجين السائل .

- 2- أنبوب لقياس غاز النيتروجين .
- 3- دورق لوضع عينة الجسم المراد قياس مساحة سطحه .
- 4- جهاز لقياس الضغط .
- 5- فتحات نحو مضخة التفريغ .
- 6- فتحة نحو أسطوانة النيتروجين الغاز .
- 7- فتحة نحو جهاز التحكم بالضغط .



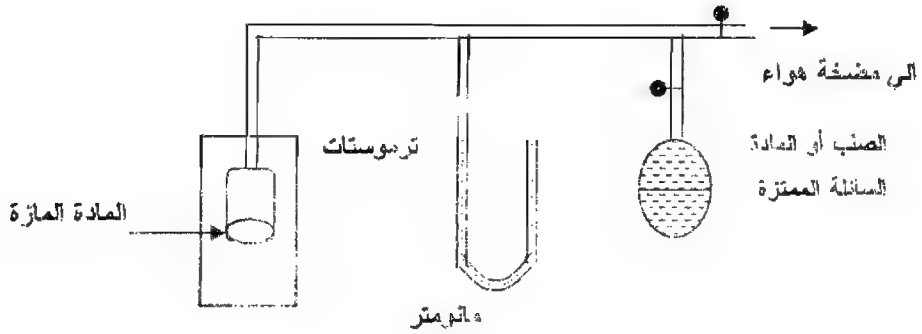
طرق قياس الإمتزاز

أولاً : الطريقة الحجمية :- يستخدم جهاز كما هو مبين فيما يلي حيث يدخل في هذا الجهاز كمية معينة موزونة من المادة المازة الصلبة ، ويقاس ضغط الغاز أو البخار الموجود في الجهاز بداية وقبل بداية الإمتزاز ثم قياس الضغط مرة أخرى بعد تمام الإمتزاز وحيث أن الإمتزاز يتم بسرعة شديدة ، فإن التغير في الضغط يكون ملحوظاً في فترة وجيزة من الزمن . ومن معرفة حجم الفراغ في الجهاز المشغول بالغاز والفراغ غير المشغول بالغاز يمكن معرفة حجم الغاز الممتز من قوانين الغازات

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

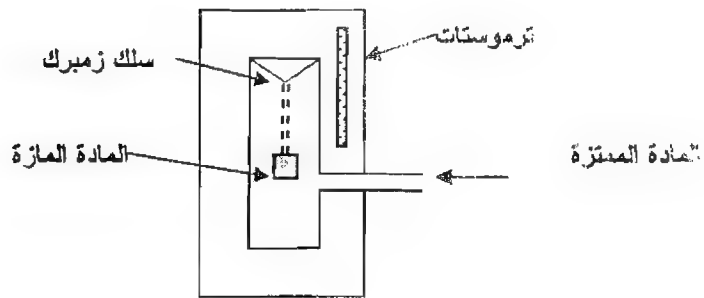
قبل حدوث الإمتزاز

وبعد حدوث الإمتزاز يكون : $P_1 V_1 \neq P_2 V_2$



ثانياً : طريقة الوزنية :

في هذه الطريقة يقاس الإمتزاز مباشرة . وفيه يشمل الجهاز علي وعاء صغير يحتوي علي المادة المازة ، ويتصل هذا الوعاء بسلك زنبرك وعند دخول الغاز أو البخار المراد إمتزازه يتمدد الزنبرك ومن هذا التمدد يمكن معرفة الزيادة في الوزن التي تقابل كمية الإمتزاز كما في الشكل التالي



أمثلة لبعض المواد المازة :

1- الفحم الحيواني :

ويسمي فحم العظام ويستخدم في عملية تكرير السكر ويحضر فحم العظام من عظام الحيوانات بعد إزالة الأنسجة والدهون منها ثم تكسر العظام وتسخن بمعزل عن الهواء عند درجة حرارة 750 - 950 م° لعدة ساعات .

2- الفحم النباتي :

يُعتبر الفحم النباتي مادة مازة جيدة للغازات ، ويستخدم في تنقية الخل ، وسكر القصب وتنقية الماء وفي صنع الكمادات اللازمة للوقاية من الغازات السامة .

3- الألومينا :

عبارة عن أكسيد الألمونيوم وجزئيات الماء ويستخدم كثيراً مع عوامل أخرى مثل الماغنيسيا (أكسيد الماغنسيوم) في صناعة البترول .

4- جل السيليكا :

جل السيليكا شائع الاستخدام في الصناعة وتعتمد كمية الإمتزاز على كمية جزيئات الماء الموجودة فيه وعند تسخينه فإنه يفقد الماء . وصيغته $\text{Si O}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$.

" أمثلة محلولة "

مثال (1) :

التوتر السطحي للزئبق السائل الملامس للهواء عند درجة 15 م° يساوي 4 واین سم¹ احسب الضغط السطحي في أنبوبة شعيرية قطرها 1 مم موجود أحد طرفيها في الزئبق.

الحل :

$$\Delta P = 2 \nu / r$$

حيث ΔP هي الضغط السطحي ، r نصف قطر الأنبوبة

$$\Delta P = \frac{2 \times 487}{0.05} = 19480 \text{ واین . سم}^{-1}$$

مثال (2) :

يرتفع الماء في أنبوبة شعيرية نصف قطرها 0.1 مم بمقدار 14.85 سم عند درجة 20 م° . احسب التوتر السطحي إذا علمت أن الزاوية θ عند الصفر .

الحل :

$$\nu = \frac{h \cdot d \cdot g \cdot r}{2 \cos \theta}$$

حيث h هي إرتفاع الماء في الأنبوبة الشعيرية و d الكثافة النوعية للماء و g عجلة الجاذبية الأرضية و r نصف قطر الأنبوبة الشعيرية .

$$\nu = \frac{14.85 \times 0.01 \times 1 \times 981}{2} = 72.8 \text{ واین . سم}^{-1}$$

مثال (3) :

احسب إرتفاع الماء في أبوبة شعيرية قطرها 10 ميكرون مع العلم أن الزاوية θ تساوي الصفر عند درجة 20 م° . علماً بأن التوتر السطحي يساوي 72.8 داین . سم¹

الحل :

إذا كانت قيمة ν تساوي 72.8 دايين . سم⁻¹

$$\nu = \frac{h.d.g.r}{2} = \frac{h \times 5 \times 10^{-4} \times 1 \times 981}{2} = 72.8$$

$$h = 296.84 \text{ سم}$$

∴ إرتفاع الماء = 296.84 سم .

مثال (4) :

إذا كان إمتزاز مادة ما علي سطح صلب لمعادلة فريندليش وكانت $K = 6.8$ و $n = 0.5$ وذلك في حالة التعبير عن التركيز بالميلي مول في ميليمتر ، وعن الكمية الممتزة بوحدات الميلي مول لكل جرام من الجسم الصلب. إحسب تركيز المادة النحلة عند الإتران في حالة وجود 10 من الجسم الصلب ضمن 100 مل من محلول المادة القابلة للإمتزاز والتي تركيزها الأولي هو 0.1 مول / لتر .

الحل :

معادلة فريندليش هي :

$$X / m = K C_e^n$$

تحسب كمية المادة الممتزة إعتماًداً علي التراكيز :-

$$X (C_o - C_e) \times 100 \quad \text{كمية المادة الممتزة (ميلي مول)}$$

$$\frac{X}{m} = \frac{(0.1 - c_e) \times 100}{10} = \frac{(0.1 - c_e)}{0.1} = 6.8 C^{0.5}$$

ومنه فإن :

$$C_e + 0.68 C_e^{0.5} - 0.1 = 0$$

وبحل هذه المعادلة نجد أن قيمة التركيز عند الإتران هو :

$$C_e = 0.0155 \quad \text{ميلي مول / ميلي ليتر}$$

مثال (5) :

في الجدول التالي حجم غاز البيوتان علي جسم صلب بدلالة ضغط الغاز

187.46	179.30	156.61	125.22	89.47	56.39	الضغط مم زئبق P
28.3	27.78	26.09	23.74	20.62	17.09	حجم الغاز الممتز V

فإذا كان وزن الجسم الصلب 1.876 جم ، وأن حجوم الغازات قد قيست عند الظروف القياسية وأن ضغط التميع P^0 للغاز يعادل 774.4 مم زئبق إحسب مسافة سطح الجسم الصلب بطريقة B . E . T

الحل :

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P}$$

حيث P ضغط الغاز و P^0 ضغط التميع و V حجم الغاز الممتز و V_m حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة وحيدة الجزيئية علي سطح الجسم الصلب وعند رسم $P / V (P^0 - P)$ بدلالة P / P^0 علي خط مستقيم ميله $\frac{C-1}{CV_m}$ ونقطة تقاطعه هي $1 / C$ ومن القيمتين السابقتين نحصل علي قيمة $V_m = 24.51$ مل

$$\therefore S' = \frac{am.V_m.N}{22400}$$

حيث N عدد أفوجادرو و am السطح الموجود علي جزيء واحد (44.6 \AA)

$$\therefore S' = \frac{24.51 \times 10^{23} \times 6.023 \times 10^{-20} \times 44.6}{22400} = 293.8 \text{ م}^2$$

$$S = \frac{293.8}{1.876} \text{ م}^2 / \text{جم} \quad \text{السطح النوعي}$$

" الأسئلة "

- 1- تكلم بإيضاح عن التوتر السطحي ؟
- 2- إشرح العلاقة بين التوتر السطحي ودرجة الحرارة ؟
- 3- وضح بالشرح والمعادلات الخاصية الشعرية
- 4- أذكر بالتفصيل الطرق المختلفة لقياس التوتر السطحي ؟
- 5- بين بالشرح والمعادلات مع الرسم الطاقة السطحية ؟
- 6- بين كيف يمكن تكوين طبقة وحيدة الجزيء علي سطح سائل ؟
- 7- أكتب مذكرات وافية عن :
 - أ - سيلان سائل علي سطح سائل آخر .
 - ب- تأثير المجموعة الوظيفية علي قوي الإلتصاق وقوي التماسك .
- 8- " من أهم الظواهر السطحية في الأجسام الصلبة نجد قوي الإلتصاق وقوي التماسك " أشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً مع الرسم والمعادلات ؟
- 9- تكلم بالتفصيل عن زاوية التماس أو زاوية التبلل ؟
- 10- تكلم عن أنواع الإمتزاز ثم بين الفرق بين الإمتزاز الكيميائي والإمتزاز الفيزيائي ؟
- 11- وضح بالشرح والتفصيل أنواع منحنيات الإمتزاز
- 12- أذكر بالتفصيل كل من نظريتي لانجمير ومعادلة فريندلش ؟
- 13- وضح مع الرسم نظرية برونادر - أيميت - تيلور ؟
- 14- " من طرق قياس الإمتزاز الطريقة الحجمية " أشرح العبارة السابقة شرحاً وافياً.
- 15- أذكر مع الشرح بعض المواد المازة ؟

الباب العاشر كيمياء المحاليل

الباب العاشر

" كيمياء المحاليل "

Solutions Chemistry

المحلول :- هو مخلوط متجانس من مادتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي والمادة الموجودة بنسبة أقل تسمى المذاب والمادة الموجودة بنسبة أكبر تسمى المذيب وبما أن المادة توجد علي ثلاثة صور :- فإنه يمكن أن يوجد تسع أنواع من المحاليل .

المحلول المشبع :-

هو ذلك المحلول الذي يحتوي علي أكبر كمية من المذاب بحيث يكون كل من المذاب والجزء المتبقية منه في صورة غير ذائبة في حالة إتران مع بعضها في المحلول .

وبصورة عامة فإن أهم المحاليل هي التي يكون المذيب سائلاً . مثل الغازات في السوائل ، ومحاليل المواد الصلبة في السوائل ، ومحاليل السوائل في السوائل .

طرق التعبير عن تركيب (تركيز) المحلول :-

يمكن أن يعبر عن تركيب المحلول أو نسبة كل مكونه المحلول بعدة طرق كمية. فلو إعتبرنا محلولاً من مكونين A , B وكانت المكونة B هي المذاب والمكونة A هي المذيب وكانت W_A , W_B هما كتلتا المكونتين بالجرام . فإن عدد مولات المكونتين يساوي n_A , n_B وحجم كل منها النقي باللتر V_A , V_B . وكان الحجم الكلي للمحلول باللتر هو V فإنه يمكن تركيب المحلول كما يلي :

1- النسبة المئوية بالوزن :-

تكوين النسبة المئوية بالفرق للمكونة B في المحلول = $\frac{W_B}{W_A + W_B} \times 100$

2- النسبة الوزنية :-

وتستخدم هذه الطريقة للتعبير عن الذوبانية W_B / W_A

3- النسبة المئوية بالحجم :-

$$\frac{V_B}{V} \times 100 = B \quad \text{فمثلاً النسبة المئوية بالحجم للمذاب B}$$

4- المولارية (M) :-

وهي عدد المولات من المذاب في لتر من المحلول وعلي هذا تكون مولارية

$$M = \frac{n_B}{V} = B \quad \text{المكونة}$$

(حجم المحلول باللتر)

5- العيارية (N) :-

وهي عدد المكافئات من المذاب في لتر من المحلول . أي الوزن المكافئ للمادة مذاباً في لتر من المذيب .

6- المولالية (m) :-

وهي عدد المولات من المذاب في 1000 جم من المذيب وعلي هذا فإن مولالية المكونة B تساوي :

$$m_B = \frac{n_B}{W_A / 1000} = \frac{n_B}{W_A} \times 1000$$

حيث W_A = وزن المذيب بالجرام .

7- الكسر الجزيئي (X) :-

والكسر الجزيئي لمكون ما في المحلول هو عدد مولات هذا المكون مقسومة علي

العدد الكلي لمولات جميع مكونات المحلول وبهذا يكون الكسر الجزيئي للمذاب B

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

ومجموع الكسور الجزئية للمحلول تساوي دائماً الوحدة . فبالنسبة لمحلول من مكونتين تكون

$$X_A + X_B = 1$$

وإذا أعطيت أوزان المكونات ، وأوزانها الجزئية . فإنه يمكن حساب الكسر الجزئي لكل مكونة من المعادلة :

$$n_B = \frac{W_B / M_B}{W_A / M_A + W_B / M_B}$$

حيث M_B, M_A هي الأوزان الجزئية للمكونتين B, A .

أولاً : محاليل الغازات في السوائل :-

عند وجود غاز في تلامس مع سائل عند درجة حرارة معينة فإن الغاز يذوب في السائل الي حد معين يعتمد علي العوامل الآتية :

- أ - طبيعة الغاز .
- ب - طبيعة السائل .
- ج - الضغط .
- د - درجة الحرارة .

أ ، ب - طبيعة الغاز والسائل :-

أكثر الغازات ذوبانية هي تلك التي تتفاعل مع المسائل مثل غازي كلوريد الهيدروجين HCl ، والنشادر NH_3 . وبالنسبة لغازات أخرى تعتمد الذوبانية علي سهولة إذابة الغاز . فالغازات سهلة الإذابة مثل SO_2 ، CO_2 تذوب الي حد ما في المذيبات السائلة المعروفة . والغازات صعبة الإذابة مثل He ، H_2 ، N_2 ، O_2 هي أقل الغازات ذوبانية في السائل (الماء) .

ج - تأثير الضغط علي ذوبانية غاز في سائل :

وجد عملياً أن ذوبان غاز متوسط الذوبان في سائل ما يزيد بزيادة الضغط الجزئي للغاز فوق المذيب ويقل بارتفاع درجة الحرارة . وينص قانون هنري علي أن " تركيز

الغاز في السائل يتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز عند درجة حرارة ثابتة بشرط عدم تفاعل الغاز مع السائل " ويعبر عن هذا القانون رياضياً كما يلي :

$$m \propto P \quad \therefore m = K P \quad \text{أو} \quad \frac{m}{P} = K$$

حيث m = كتلة الغاز المذاب في وحدة الحجم من السائل .

P = ضغط الغاز المتزن مع المحلول .

K = ثابت التناسب . وتعتمد قيمته علي طبيعة كل من الغاز ، السائل ودرجة

الحرارة ، والوحدات التي يعبر بها عن الضغط ، أو التركيز .

ويمكننا وضع صيغة أخرى لقانون هنري بدلالة حجم الغاز الذائب وهي " عند ثبوت درجة الحرارة . فإن حجم الغاز الذائب ثابت دائماً عند أي ضغط ، أي لا يعتمد علي ضغط الغاز فوق سطح السائل "

فنفرض أن v_1 , d_1 , m_1 تمثل كتلة (وزن) وكثافة وحجم الغاز الذائب في كمية ثابتة من السائل عند ضغط P_1 . وكذلك v_1 , d_1 , m_1 تمثل كتلة (وزن) وكثافة وحجم الغاز الذائب في نفس كمية السائل عند ضغط P_2

$$\frac{m_1}{P_1} = \frac{m_2}{P_2} \quad \therefore \text{حسب قانون هنري :}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{ولكن}$$

$$\frac{m_2}{d_2} = \frac{m_1}{d_1} \quad \therefore$$

$$v_2 = v_1 \quad \text{أو}$$

أي أن حجم الغاز المذاب ثابت عند الضغوط المختلفة .

د - تأثير درجة الحرارة على ذوبانية غاز في سائل :-

تقل ذوبانية الغاز بزيادة درجة الحرارة وذلك لزيادة الحركة الإنتقالية لجزيئات الغاز في السائل وتزداد قدرتها على الهرب . وأغلب الغازات تطرد تماماً بتوالي التسخين عند نقطة الغليان .

طرق التعبير عن ذوبانية الغاز

1 - الكسر الجزئي :

طبقاً لقانون هنري فإن الكسر الجزئي للغاز في السائل يتناسب طردياً مع ضغط الغاز . وإذا علم الكسر الجزئي لغاز في سائل عند ضغط معين فإنه يمكن حساب كسره الجزئي في المحلول عند ضغوط أخرى . ويعبر عن الذوبانية بالنسبة المئوية للمول وهي تساوي الكسر الجزئي $\times 100$.

2 - معامل الذوبانية (S) :

وهو النسبة بين حجم الغاز عند ظروف التجربة الي حجم السائل وحسب قانون هنري . فإن حجم الغاز المذاب لا يعتمد علي ضغط الغاز وبالتالي لا تعتمد (S) علي الضغط ولكنها تختلف بتغير درجة الحرارة .

3 - معامل الإمتصاص :

هو النسبة بين حجم الغاز معدلاً عند (S . T . P) (أي معدل الضغط ودرجة الحرارة) المذاب عند ضغط واحد جو الي حجم المذيب السائل . ولكن حجم الغاز عند (S . T . P) يتناسب مع عدد مولات الغاز وطبقاً لقانون هنري فإن عدد مولات الغاز المذابة تتناسب مع الضغط . وبالتالي فإنه بمعرفة حجم الغاز معدلاً عند (S . T . P) والمذاب عند واحد جو . يمكننا حساب الحجم المعدل المذاب عند أي ضغط ومن تعريف معامل الذوبانية ، فإن حجم الغاز المذاب عند ظروف التجربة لا يعتمد علي ضغط الغاز . وتمثله المعادلة .

$$V_g = S V_L$$

حيث V_g = حجم الغاز المذاب

S = معامل الذوبانية عند درجة حرارة التجربة .

V_L = حجم السائل .

وحجم الغاز المذاب معدلاً الي $(S.T.P)$ يتناسب مع ضغط الغاز أي أن :

$$V_g (S.T.P) = \alpha . V_L . P$$

حيث $V_g (S.T.P)$ = حجم الغاز المذاب عند معدل الضغط ودرجة الحرارة

α = معامل الذوبانية عند درجة حرارة التجربة .

V_L = حجم السائل .

P = ضغط الغاز بالجو .

ثانياً : محاليل السوائل في السوائل :-

(أ) محاليل السوائل عديمة الإمتزاج :

وهنا لا يذوب أي من السائلين المكونين المكونين لهذا المحلول في الآخر بأي

نسبة بحيث يتكون مخلوطهما من طبقتين منفصلتين بينهما حد فاصل مثل البنزين -

الماء ، والماء - زيت كبد الحوت . فإذا رج المخلوط الأخير بشدة يتكون ما يسمى

بالمستحلب وهو عبارة عن قطرات دقيقة من أحدهما في الآخر .

(ب) محاليل السوائل تامة الإمتزاج :

عندما يكون هناك مخلوط من سائلين يمتزجان تماماً مع بعضهما في إناء مغلق

فإن الفراغ فوقهما يحتوي علي بخاري السائلين ويكون الضغط الجزئي لكل سائل

معتمد علي تركيزه في المحلول . ويكون الضغط البخاري الكلي مساوياً لمجموع

الضغطين الجزئيين لبخاري السائلين .

* وتقسم المحاليل تامة الإمتزاج الي :

1 - المحاليل المثالية .

2 - المحاليل غير المثالية .

1- المحاليل المثالية :-

وهي محاليل السائلين تامي الإمتزاج بجميع النسب . وعندما يكون المحلول في حالة إتران مع البخار . فإن الضغط البخاري الكلي (P) فوق السائل سوف يساوي مجموع الضغطين البخاريين الجزئيين للمكونتين . وهذا حسب قانون دالتون للضغط الجزئية

$$P = P_A + P_B$$

يمكن بسهولة تحديد الضغط البخاري الجزئي لكل مكونة في محلول مثالي بإستخدام قانون راؤولت الذي ينص علي ما يلي " عند درجة حرارة ثابتة يتناسب الضغط البخاري الجزئي لمكونه في المحلول تناسباً طردياً مع كسرهما الجزئي في المحلول "

أي أن :

$$P_A \propto X_A \quad \dots\dots (1)$$

$$P_A \propto \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\therefore P_A = \text{ثابت} \cdot \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

$$\therefore P_A = \text{ثابت} \cdot X_A \quad \dots\dots (2)$$

فإذا كان $n_B = \text{صفر}$ أي أن المحلول يشتمل فقط علي السائل A فإن قيمة الثابت في المعادلة (2) يساوي الضغط البخاري للسائل النقي A وهو P_A° وتصبح المعادلة (2) كما يلي

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A$$

وحيث أن P_A° يساوي مقدار ثابتاً بالنسبة للسائل النقي A .
وكذلك أن P_B° يساوي مقدار ثابتاً بالنسبة للسائل النقي B .

∴ بالتعويض في المعادلة (2) نجد أن

$$P_A = P_A^\circ \cdot X_A \quad \dots\dots (3)$$

$$P_B = P_B^\circ \cdot X_B \quad \dots\dots (4)$$

أي الضغط البخاري الجزئي لأي مكونة يساوي الضغط البخاري لتلك المكونة في الحالة النقية مضروباً في الكسر الجزئي .
وبذلك يكون الضغط البخاري الكلي P للمحلول هو :

$$P = P_A + P_B = P_A^\circ \cdot X_A + P_B^\circ \cdot X_B \quad \dots\dots (5)$$

وحيث أن مجموع الكسرين الجزئيين = واحد صحيح أي

$$X_A + X_B = 1$$

أي أن :

$$\frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = 1$$

$$\therefore X_A = 1 - X_B$$

وبذلك يمكن كتابة المعادلة (5) كما يلي :

$$P = P_A^\circ (1 - X_B) + P_B^\circ \cdot X_B = P_A^\circ - P_A^\circ X_B + P_B^\circ X_B$$

$$P = (P_B^\circ - P_A^\circ) X_B + P_A^\circ \quad \dots\dots (6)$$

وبالمثل فإنه يمكن أيضاً من العلاقة التالية :

$$X_B = 1 - X_A$$

وبالتعويض في المعادلة (5) نحصل علي الصيغة التالية :-

$$P = (P_A^\circ - P_B^\circ) X_A + P_B^\circ \quad \dots\dots (7)$$

وتعطي المعادلة (6) ، (7) قيمة الضغط البخاري الكلي فوق المحلول بمعرفة الضغطين البخاريين للمكونتين النقيتين ، والكسر الجزئي لأحدي المكونتين .

توضيح معادلة (7)

$$P = P_A + P_B$$

$$= P_A^\circ X_A + P_B^\circ X_B$$

$$\therefore X_B = 1 - X_A$$

$$\therefore P = P_A^\circ X_A + P_B^\circ (1 - X_A)$$

$$= P_A^\circ X_A + P_B^\circ - P_B^\circ X_A$$

$$= P_B^\circ - X_A (P_A^\circ + P_B^\circ)$$

$$P = (P_A^\circ - P_B^\circ) X_A + P_B^\circ$$

ويتبين عملياً أن عدداً من المحاليل الثنائية تتبع قانون راؤولت مثل : البنزين - الطولوين ، بروميد الإيثيلين - كلوريد الإيثيلين ، ن هكسان - ن هيثان .

2- المحاليل غير المثالية :-

عندما يختلف جذب جزيئات السائل A لجزيئات السائل B عن جذب جزيئات A كل منهما للآخر . وكذلك جذب جزيئات B كل منهما للآخر فإن المحاليل في هذه الحالة تكون غير مثالية ويحدث حيود عن قانون راؤولت مثل الهكسان الحلقي - رابع

كلوريد الكربون ، الأسيتون - ثاني كبريتيد الكربون ، الكحول الإيثيلي - الماء ،
الكلورفورم - الأسيتون ، ماء - حمض الهيدروكلوريك ، الماء - حمض النيتريك .

العلاقة بين تركيب المحلول وتركيب البخار الموجود فوقه :-

من المعلوم أن الذي يحكم تركيز محلول مثالي هو قانون راؤولت . وأن قانون دالتون للضغوط الجزئية هو الذي يحكم تركيز البخار الموجود فوق المحلول . وبالنسبة لنظام يشتمل علي محلول مثالي نفترض أن X_A تمثل الكسر الجزئي للمكونة A في الصنف البخاري فوق المحلول ذي التركيب X_A من المكونة A و X_B من المكونة B . وطبقاً لقانون دالتون يكون الضغط البخاري P_A للمكونة A هو :

$$P_A = P \cdot X_A$$

حيث P الضغط البخاري الكلي وحيث أن :

$$P_A = P_A^{\circ} - X_A$$

$$P = P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B$$

$$X_A = \frac{P_A}{P} \quad \dots\dots\dots (1)$$

وبالتعويض عن قيمتي P_A ، P في المعادلة (1) بإستخدام قانون راؤولت نجد أن :

$$\therefore X_A = \frac{P_A^{\circ} X_A}{P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B} \quad \dots\dots\dots (2)$$

وبقسمة طرفي المعادلة (2) علي X_A نحصل علي الصيغة التالية :

$$\frac{X_A}{X_A} = \frac{P_A^{\circ}}{P_A^{\circ} X_A + P_B^{\circ} X_B} \quad \dots\dots\dots (3)$$

وبقسمة البسط والمقام في الجانب الأيمن للمعادلة (3) علي P_A° نحصل علي

$$\frac{X_A'}{X_A} = \frac{1}{X_A + \frac{P_B^o}{P_A^o} X_B}$$

نستنتج من العلاقة (4) أنه إذا كانت $P_A^o > P_B^o$ أي أن المكونة A أكثر تطايراً من المكونة B . فإن المقام يصبح أقل من الواحد الصحيح وبذلك نصير $\frac{X_A'}{X_A}$ أكبر من الواحد الصحيح . ويعني ذلك أن تركيز A سوف يكون أكبر في الصنف البخاري عنه في المحلول والإستنتاج العام بالنسبة لنظام يتبع قانون راؤولت هو أن البخار يكون أغني بالمكونة الأكثر تطايراً . وبالتالي سوف يكون تركيب البخار مختلفاً عن تركيب السائل في المحلول . وأنهما لا يتساويان إلا إذا كان الضغط البخاري للسائلين متساويين أي عندما يكون

$$P_A^o = P_B^o$$

ثالثاً : محاليل الصلبة في السوائل :-

عندما تذاب مادة صلبة في سائل فإن هذا السائل (المذيب) يكتسب خواصاً تعرف بالخواص المجمعة وهي التي تعتمد علي عدد الجسيمات (الجزيئات أو الأيونات) الموجودة في المحلول ولا تعتمد علي طبيعة هذه الجسيمات وفيما يلي الخواص المجمعة وهي :

- 1- الإنخفاض في الضغط البخاري .
- 2- الإرتفاع في درجة الغليان .
- 3- الإنخفاض في درجة التجمد
- 4- الضغط الأسموزي .

1- الإنخفاض في الضغط البخاري :-

إذا كان لدينا محلول يحتوي X_1 كسر جزئي من المذيب و X_2 كسر جزئي من

المذاب وكان P° هو الضغط البخاري للمذيب النقي ، P هو الضغط البخاري للمذيب فوق المحلول . وطبقاً لقانون راؤولت :

$$P = P^\circ \cdot X_1 \quad \dots\dots (1)$$

ونظراً لأنه يمكن إهمال الضغط البخاري للمذاب . فإنه يمكن اعتبار أن المعادلة (1) تعطي الضغط البخاري الكلي للمحلول .
وحيث أن X_1 دائماً أقل من الواحد الصحيح فإن P يجب أن تكون دائماً أقل من P° .
وبذلك يكون المقدار :

$$\Delta P = P^\circ - P$$

عبارة عن الإنخفاض في الضغط البخاري وبالتعويض في المعادلة (1)
 $\therefore \Delta P = P^\circ - P^\circ \cdot X_1$

$$\Delta P = P^\circ (1 - X_1)$$

$$X_2 = 1 - X_1 \quad \text{وحيث أن :}$$

$$\Delta P = P^\circ \cdot X_2 \quad \text{فإن :}$$

$$X_2 = \Delta P / P^\circ \quad \dots\dots (2) \quad \text{ومنها نجد أن}$$

ويعرف المقدار $\Delta P / P^\circ$ بالإنخفاض النسبي في الضغط البخاري . وتوضح المعادلة (2) أن الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري = الكسر الجزئي للمذاب

أي أن الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري يعتمد فقط علي التركيز أو علي عدد جسيمات المذاب . وبذلك فإنه يعتبر خاصيته من الخواص المجمعه .
وحيث أن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \quad \dots\dots (3)$$

- حيث أن n_1, n_2 عدد الجرامات الجزيئية للمذيب والمذاب .
 W_2, W_1 الأوزان بالجرامات للمذيب والمذاب .
 M_2, M_1 الأوزان الجزيئية للمذيب والمذاب .

ونستنتج من العادلتين (2) , (3) أن :

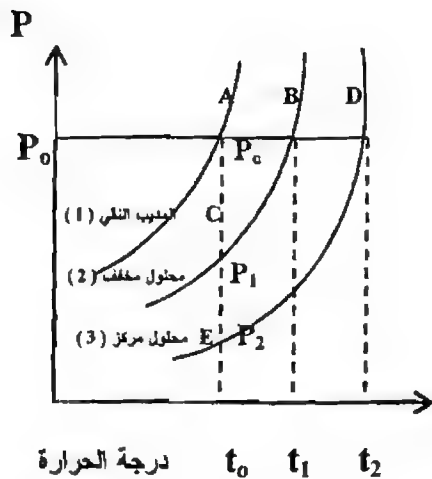
$$\frac{\Delta P}{P^o} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2} \dots\dots (4)$$

وتستخدم المعادلة (4) في تعيين الوزن الجزيئي للمذاب .
وفي المحاليل المخففة جداً يمكن إهمال W_2 / M_2 في مقام الطرف الأيمن من المعادلة والتي تختصر بذلك الي الصورة التالية :

$$\frac{\Delta P}{P^o} = \frac{W_2 \cdot M_1}{W_1 \cdot M_2} \dots\dots (5)$$

2- الإرتفاع في درجة الغليان :-

يغلي أي سائل عند درجة حرارة يكون عندها الضغط البخاري مساوياً للضغط الجوي . وحيث أن الضغط البخاري للمحلول يكون غالباً أقل من الضغط البخاري للسائل النقي ، فإنه ينتج عن ذلك أن نقطة غليان المحلول تكون دائماً أعلى منها للمذيب النقي .



وبوضح الشكل المقابل العلاقة بين الضغط البخاري . ودرجة الحرارة حيث المنحني (1) يمثل العلاقة بين الضغط البخاري ودرجة الحرارة للمذيب النقي . ويمثل المنحني (2) لمحلول مخفف . بينما يمثل المنحني (3) نفس العلاقة لمحلول مركز وعند درجة حرارة t_0 ، يكون الضغط البخاري للمذيب P_0 والمحلول

المخفف P_1 وللمحلول المركز P_2 .

فإذا كان الضغط الخارجي هو عبارة عن الضغط الجوي فإن المذيب (1) والمحلول (2) والمحلول (3) سوف تغلي عند درجات حرارة t_0 , t_1 , t_2 . أي أن هناك

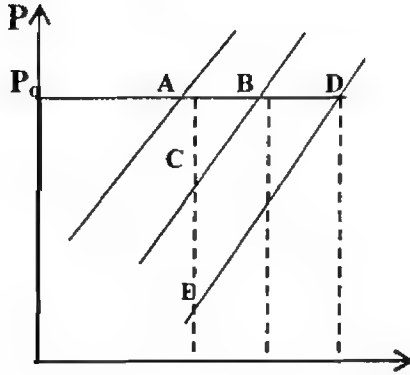
ارتفاع في درجة الغليان المحلول (2) عن درجة غليان السائل النقي (1) مقداره :

$$\Delta t_1 = t_1 - t_0$$

وارتفاع في درجة غليان المحلول (3) عن درجة غليان السائل النقي بمقدار :

$$\Delta t_2 = t_2 - t_0$$

وعندما تكون المحاليل مخففة فإن المنحنيات الثلاثة ستكون تقريباً متوازية وتكون في شكل خطوط مستقيمة .



وبالنظر الي المثلثين ABC . ADE نلاحظ

$$\frac{AB}{AD} = \frac{AC}{AE} \quad \text{إنهما متشابهين وبذلك يكون}$$

ونجد أن :

$$\frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0} = \frac{P_0 - P_1}{P_0 - P_2} \dots \dots \dots (1)$$

وبقسمة كل من البسط والمقام في الجانب

الأيمن من المعادلة (1) علي P_0 والتعويض

عن $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ وعن $\Delta t_2 = t_2 - t_0$. فإن المعادلة (1) تصبح :

$$\frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\frac{P_0 - P_1}{P_0}}{\frac{P_0 - P_2}{P_0}} \dots \dots \dots (2)$$

وحيث أن

$$\Delta P_1 = P_0 - P_1$$

$$\Delta P_2 = P_0 - P_2$$

$$\therefore \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2} = \frac{\Delta P_1 / P_o}{\Delta P_2 / P_o} \quad \dots\dots (3)$$

وتوضح المعادلة (3) أن الارتفاع في نقطة الغليان (Δt_b) يتناسب طردياً مع الإنخفاض النسبي في الضغط البخاري $\Delta P / P_o$ أي أن

$$\Delta t_b \propto \frac{\Delta P}{P_o}$$

ومن قانون راؤولت فإن :

$$X_2 = \Delta P / P_o$$

$$\therefore \Delta t_b \propto X_2$$

$$\therefore \Delta t_b = K X_2 \quad \dots\dots (4)$$

حيث K ثابت التناسب

وحيث أن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$\therefore \Delta t_b = K \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ويمكن إهمال n_2 بالنسبة للمقدار n_1 في مقام الجانب الأيمن للمعادلة (5) وبذلك يكون

$$\Delta t_b = K \frac{n_2}{n_1}$$

$$= K \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1} = K \frac{W_2 \cdot M_1}{W_1 \cdot M_2}$$

$$\therefore \Delta t_b = K \frac{W_2 \cdot M_1}{W_1 \cdot M_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

وحيث أن المولارية تساوي عدد المولات من المذاب في 1000 جم من المذيب فإن مولارية المحلول (m) الذي يشتمل علي W_1 جم من المذيب تساوي :

$$m = \frac{W_2 \cdot 1000}{W_1 \cdot M_2} \dots\dots\dots (7)$$

$$\therefore \frac{W_2}{W_1 \cdot M_2} = \frac{m}{1000} \dots\dots\dots (8)$$

ونجد أن المعادلتين (6) و (8) أن

$$\Delta t_b = K \cdot \frac{M_1}{1000} \cdot m \dots\dots\dots (9)$$

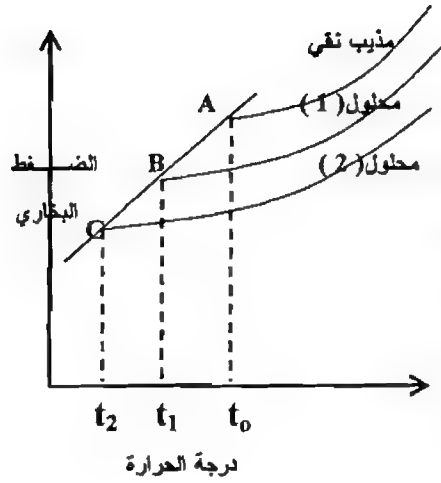
وحيث أن M_1 ثابتة لأي مذيب فإنه يمكن كتابة المعادلة (9) علي الصورة

$$\Delta t_b = K_b \cdot m \dots\dots\dots (10)$$

ويتضح من المعادلة (10) أن الإرتفاع في درجة الغليان يتناسب تناسباً طردياً مع مولارية المحلول . ويعرف ثابت التناسب K_b بثابت الإرتفاع في درجة الغليان وإذا عوضنا عن m من المعادلة (7) في المعادلة (10) نجد أن :

$$\Delta t_b = \frac{K_b \times 1000 \times W_2}{W_1 \times M_2}$$

وتستخدم هذه المعادلة في تعيين الأوزان الجزيئية للمواد المذابة .



3- الإنخفاض في درجة التجمد :-

كنتيجة منطقية للإنخفاض في الضغط البخاري بإذابة صلب في مذيب تتجمد المحاليل عند درجات حرارة أقل من درجة تجمد المذيب النقي . وبالنسبة للمحلول (1) والمحلول (2) فإن نقطتي تجمدهما تتأخر النقطتين C , B علي التوالي وعلي هذا فهما t_2, t_1 واضح بالطبع أن :

$$t_2 < t_1 < t_0$$

وكما ناقشنا الإرتفاع في درجة الغليان يمكن مناقشة الإنخفاض في درجة التجمد لنصل الي العلاقة التالية

$$\Delta t_f = K_f \cdot m \quad \dots \dots \dots (1)$$

حيث K_f هو ثابت الإنخفاض المولالي في درجة التجمد و Δt_f هو مقدار الإنخفاض في درجة تجمد محلول ما . والمعادلة (1) يمكن كتابتها كما يلي :

$$\Delta t_f = \frac{K_f \times 1000 \times W_2}{W_1 \times M_2} \quad \dots \dots \dots (2)$$

ويمكن إستخدام المعادلة (2) في حساب الأوزان الجزيئية للمواد المذابة

4- الخاصية الأسموزية والضغط الأسموزي :-

عند فصل محلول لمادة مذابة عن المذيب النقي بواسطة غشاء منفذ والذي يسمح بمرور السائل المذيب ولا يسمح بمرور المذاب فإنه يلاحظ أن تيار المذيب يمر من الغشاء الي المحلول ويخففه وهذه الظاهرة تسمى الخاصية الأسموزية . ومن الواضح أنه يوجد ما يسمى بقوة دافعه أو جهد يسمى جهد الإنتشار الذي يدفع المذيب خلال

الغشاء الي المحلول . وينشأ في المحلول بعد ذلك ما يسمى بالضغط الأسموزي الذي يزيد من قابلية جزيئات المذيب علي التحرك من المحلول ثائية الي المذيب النقي ضد القوة التي تسبب الخاصية الأسموزية .

ونتيجة لذلك ينشأ إتران حيث يكون الضغط الأيدروستاتيكي كافياً لمنع زيادة الإنتشار. وهذا الضغط من جانب المحلول علي الغشاء الذي يكفي لمنع الخاصية الأسموزية عند وجود مذيب نقي عند الوجه الآخر من الغشاء يسمى الضغط الأسموزي .

حساب الضغط الأسموزي :

يمكن إيجاد معادلات لحساب الضغط الأسموزي إما بدراسات عملية أو بإستنتاجات الديناميكا الحرارية .

والمعادلة الآتية مستنتجة من الديناميكا الحرارية :

$$\pi V_1 = RT \ln P^0 / P$$

حيث π = الضغط الأسموزي .

V_1 = حجم واحد مول من المذاب في الحالة النقية .

P^0, P هي الضغوط البخارية للمحلول والمذيب النقي علي التوالي .

وقد دلت الدراسات العملية علي وجود علاقة بين الضغط الأسموزي وبين درجة الحرارة وتركيز المذاب . ومع درجة الحرارة المطلقة أي :

$$\pi V = n RT$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT$$

$$\pi = MRT$$

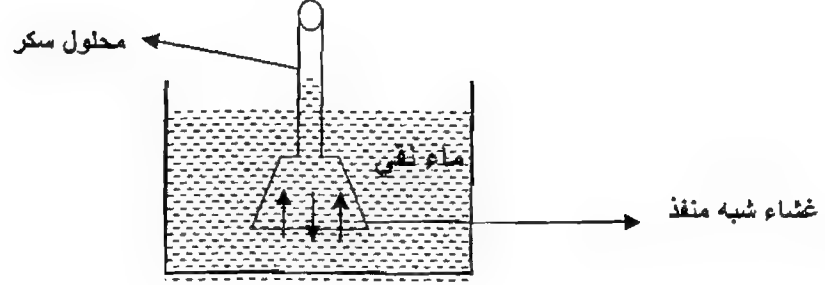
حيث V = الحجم الكلي للمحلول ، n = عدد مولات المذاب

R ، ثابت الغازات

M = المولارية

ويمكن إستخدام هذه المعادلة لمدي واسع من التركيزات إذا إستخدمت المولالية m بدلاً من المولارية وتصبح كما يلي :

$$\pi = m RT$$



" أمثلة محلولة "

مثال (1) :-

ما هو مقدار الضغط الأسموزي لمحلول يحتوي علي 39 gm من الجلوكوز مذابة في لتر واحد من الماء عند درجة حرارة 25 م° .

الحل :

يمكن التعبير عن الضغط الأسموزي π في المحاليل المخففة بالمعادلة التالية :

$$\pi = R T C$$

حيث قيمة C تمثل بحاصل قسمة وزن الجلوكوز علي وزنه الجزيئي

$$C = \frac{39}{180} \text{ mol}^{-1}$$

$$\therefore \pi = 0.082 \times 298 \times (39 / 100)$$

$$= 5.3 \text{ atm}$$

مثال (2) :-

محلول يتكون من إذابة 39 gm من الجلوكوز في كيلو جرام واحد من الماء وتبلغ درجة تجمد هذا المحلول (-0.4 C°) . إحسب الوزن الجزيئي للجلوكوز إذا علمت أن ثابت التجمد للماء يساوي 1.86 .

الحل :

نفرض أن الوزن الجزيئي = M ، وبذلك فإن المولالتي لمحلوله تساوي (39 / M)

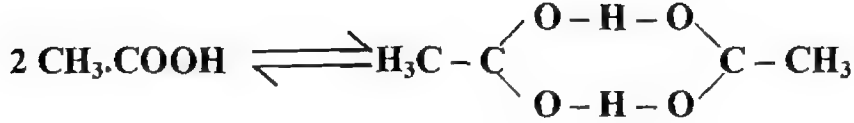
$$\therefore \Delta T = K_f m$$

$$\therefore 0 - (-0.4) = 1.86 \times \frac{39}{M}$$

$$\therefore M = 181$$

مثال (3) :-

إذا كانت درجة تجمد الكسر المولي 0.02 لمحلول من حامض الخليك في البنزين تساوي 4.4°C ، فإذا علمت أن هذا الحمض يوجد بحالة جزيئية مزدوجة طبقاً للإتزان التالي :



فأوجد مقدار ثابت الإتزان لهذه العملية ، علماً بأن درجة ذوبان البنزين النقي تساوي 5.4°C وحرارة إنصهاره تبلغ 10.032 KJ/mol والوزن الجزيئي للبنزين 78 الحل :

$$K_f = RT_f^2 \cdot M / 1000 \Delta H_f$$

$$= 8.314 \times (278)^2 \times 78 / 1000 \times 10032$$

$$= 4.94$$

وعليه فإن قيمة المولالي للمحلول تبلغ :

$$(5.4 - 4.4) / 4.98 = 0.2$$

فعند عدم وجود حامض الخليك بحالة مزدوجة في المحلول فإن المولالتي m_o

$$m_o = 0.02 \times \frac{1000}{78} = 0.257$$

لنفرض الآن أن m_d تعبر عن المولالتي بوجود جزيئات الحامض المزدوجة ، وإن m_m تمثل نظيرتها ولكن بعدد الجزيئات الأحادية فقط ، وعندها يمكن الإستدلال علي أن :

$$M_m + M_d = 0.2 , M_m + 2M_d = 0.257$$

ومن هاتين المعادلتين نجد القيم التالية :

$$M_m = 0.143 , M_d = 0.057$$

وبذلك نستطيع إيجاد ثابت الإتزان K كما يلي

$$K = 0.057 / (0.143)^2 = 2.8$$

مثال (4) :-

يتجمد محلول مركز تقريباً من النفثالين في مذيب عضوي عند درجة حرارة 7.4°C ويغلي عند درجة 147°C . فإذا علمت أن درجة ذوبان المذيب العضوي تبلغ 16°C بينما درجة غليانه 138°C (عند ضغط واحد جو) وأن حرارة التصعيد لنفس المذيب تساوي 53.5 KJ mol^{-1} فاحسب أولاً : حرارتي الإنصهار والتبخير للمذيب .
وثانياً الكسر المولي للنفثالين في المحلول .

الحل :

$$\begin{aligned}\therefore \ln X_2 &= \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right] \\ &= \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_v} \right]\end{aligned}$$

وبحذف مقطع اللوغاريتم لتساوي المعادلتين في الضغط الجوي الواحد فنحصل على
المعادلة الآتية :

$$= \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{280.5} - \frac{1}{289} \right] = \frac{\Delta H_v}{R} \left[\frac{1}{411} - \frac{1}{420} \right]$$

$$\Delta H_f \left[\frac{8.6}{280.5 \times 289} \right] = \Delta H_v \left[\frac{9}{411 \times 420} \right]$$

$$\Delta H_v = 2.03 \Delta H_f$$

وحيث أن حرارة التصعيد ΔH_s تعبر عن مجموع حرارتي الإنصهار والتبخير لذا
فإن :

$$\Delta H_s = \Delta H_v + \Delta H_f = 53.5$$

$$53.5 = 2.03 \Delta H_f + \Delta H_f = 3.03 \Delta H_f$$

$$\Delta H_f = 53.5 / 3.03 = 17.7 \text{ KJ mol}^{-1}$$

أما حرارة التبخير فتصبح

$$53.5 = \Delta H_v + 17.7$$

$$\Delta H_v = 53.5 - 17.7 = 35.8 \text{ KJ mol}^{-1}$$

والمطلوب الثاني : نستخرج قيمة الكسر المولي للمذيب العضوي كما يلي

$$\ln X_1 = (17.7 / 8.314) (8.6 / 280.5 \times 289)$$

$$= 0.226$$

أي أن :

$$X_1 = 0.8$$

وعليه فإن الكسر المولي للنفتالين X_2 يساوي :

$$X_2 = 1 - 0.8 = 0.2$$

مثال (5) :-

أذيب مقدار 0.288 جم من المادة A في 15.2 جم بنزين ووجد أن مولالية المحلول تساوي 0.221 . فاحسب الوزن الجزيئي للمذاب .

الحل :

$$m = \frac{W_B}{W_A} \times \frac{1000}{M_B}$$

$$W_B = 0.288 \text{ gm} \quad W_A = 15.2 \text{ gm} \quad m = 0.221$$

$$0.221 = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times M_B}$$

$$\therefore M_B = \frac{0.288 \times 1000}{15.2 \times 0.221} = 85.73 \text{ gm} .$$

مثال (6) :-

عند درجة 25 م° وجد أن الضغط البخاري للسيكلوهكسان يساوي 100 مم زئبق والضغط البخاري للأوكتان عند نفس الدرجة يساوي 20 مم زئبق . فاحسب الضغط البخاري لخليط منهما يحتوي علي 120 جم سيكلوهكسان و 80 جم أوكتان عند نفس درجة الحرارة

الحل :

$$\text{الوزن الجزيئي للسيكلوهكسان} = 84 \quad \therefore \frac{120}{84} = 1.43 \text{ مول}$$

$$\text{الوزن الجزيئي للأوكتان} = 114 \quad \therefore \frac{80}{114} = 0.73 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر الجزيئي للسيكلوهكسان } X_{C_6H_{12}} = \frac{1.43}{1.43+0.73} = 0.67$$

$$\text{الكسر الجزيئي للأوكتان } X_{C_8H_{18}} = \frac{0.73}{1.43+0.73} = 0.33$$

$$\therefore P_{C_6H_{12}} = X_{C_6H_{12}} \cdot P^{\circ}_{C_6H_{12}}$$

$$= 0.67 \times 100 = 67 \text{ mm Hg .}$$

$$\therefore P_{C_8H_{18}} = X_{C_8H_{18}} \cdot P^{\circ}_{C_8H_{18}}$$

$$= 0.33 \times 20 = 6.6 \text{ mm Hg .}$$

$$\therefore \text{الضغط البخاري الكلي} = 67 + 6.6 = 73.6 \text{ مم زئبق}$$

مثال (7) :-

احسب درجة التجمد ودرجة الغليان لمحلول يحتوي علي 6.5 جم من الإيثيلين جليوكوز ($C_2H_6O_2$) في 200 جم ماء علماً بأن :

$$K_f = 1.86 \text{ C}^{\circ} \text{ ثابت التجمد للماء ، } K_b = 0.51 \text{ C}^{\circ} \text{ ثابت الغليان للماء .}$$

الحل :

الوزن الجزيئي للإيثيلين جلوكوز = 62 جم

$$\begin{aligned}\therefore \Delta T_f &= K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1} \\ &= 1.86 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.975^\circ\text{C}\end{aligned}$$

\therefore درجة التجمد للمحلول = $0 - (-0.975) = 0.975^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}\Delta T_b &= K_b \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_1} \\ &= 0.51 \times \frac{6.5}{200} \times \frac{1000}{62} = 0.267^\circ\text{C}\end{aligned}$$

\therefore درجة الغليان للمحلول = $100 + 0.267 = 100.267^\circ\text{C}$

مثال (8) :-

محلول يحتوي علي 4.32 جم من النفثالين C_{10}H_8 في 150 جم من إيثيلين ثنائي البروميد يتجمد عند (-7.13°C) فإذا كانت نقطة التجمد للإيثيلين ثنائي البروميد هي (-9.79°C) أحسب ثابت نقطة التجمد للإيثيلين ثنائي البروميد .

الحل :

$$\Delta T_f = -7.13 - (-9.79) = 2.66^\circ\text{C}$$

الوزن الجزيئي للنفثالين = 128 جم

$$\begin{aligned}\Delta T_f &= K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2} \\ 2.66 &= K_f \times \frac{4.32}{150} \times \frac{1000}{128}\end{aligned}$$

$$K_f = \frac{2.66 \times 150 \times 128}{4.32 \times 1000} = 11.82 \text{ C}^\circ$$

مثال (9) :-

أوجد الضغط الأسموزي للدم عند درجة حرارة 37 م° إذا كان الجسم يسلك كأنه محلول 0.296 M لمادة غير متأينة .

الحل :

$$\pi = M R T \quad \therefore \pi = 0.296 \times 0.082 \times 310$$

$$\pi = 7.53 \text{ atm}$$

مثال (10) :-

محلول مائي يحتوي علي 30 جم من البروتين في لتر واحد . ضغطه الأسموزي هو 0.0167 atm عند 25 م° . أحسب الوزن الجزيئي للبروتين .

الحل :

$$\pi = \frac{n}{v} R T \quad \therefore 0.0167 = \frac{n}{1} \times 0.082 \times 298$$

$$\therefore n = \frac{0.0167}{0.082 \times 298} = 6.83 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\therefore n = \frac{W}{M} = 6.83 \times 10^{-4} = \frac{30}{M}$$

$$\therefore M = 4.93 \times 10^4 \text{ g.}$$

"الأسئلة"

- 1- عرف ما يأتي : الكسر الجزيئي - المولالية - النسبة المئوية بالوزن - المولالية .
- 2- أكتب بإختصار عن أهم العوامل التي تؤثر علي ذوبان غاز في سائل .
- 3- أذكر قانون هنري . وما هي الظروف التي يمكن أن يطبق فيها القانون .
- 4- ماذا نعني بالمحاليل المثالية والمحاليل غير المثالية ، وضح بالرسم العلاقة بين الضغط البخاري وتركيب المحلول في كلتا الحالتين ؟
- 5- إشرح قانون راؤولت، ثم وضح معني الحبود الموجب والحبود السالب عن هذا القانون ؟
- 6- عرف الدرجة الحرجة لذوبان سائل في آخر ، ثم وضح بالرسم أنواع المحاليل محدودة الإمتزاج ؟
- 7- ماذا نقصد بدرجة الحرارة الحرجة العليا ، ودرجة الحرارة الحرجة الأدنى ؟
- 8- إشرح تأثير إضافة مادة علي الدرجة الحرجة للمحاليل محدودة الإمتزاج ؟
- 9- إثبت أنه في حالة تقطير سائلين لا يمتزجان فإن كتلة السوائل الناتجة من عملية التقطير تعتمد علي الأوزان الجزيئية للسائلين النقيين ؟
- 10- ماذا نعني بالخاصية الأسموزية - وضح كيف يمكن الإستفادة من هذه الخاصية في تعيين الأوزان الجزيئية لبعض المواد ؟
- 11- إثبت بالمعادلات الرياضية أن الإنخفاض في الضغط البخاري لمذيب يعتمد علي تركيز المادة المذابة ولا يعتمد علي طبيعة هذه المادة ؟
- 12- وضح كيف يمكن تعيين الوزن الجزيئي لمادة عضوية مجهولة من الإرتفاع في درجة الغليان ، ومن الإنخفاض في درجة التجمد ؟
- 13- لماذا تسمى الخواص الآتية : الإرتفاع في درجة الغليان - الإنخفاض في درجة التجمد - الإنخفاض في الضغط البخاري للمحاليل ؟
- 14- إستنتج معادلة فانت هوف ، ثم وضح وجه الشبه بينهما وبين معادلة الحالة للغاز المثالي ؟
- 15- إشرح لماذا يزداد مقدار الإرتفاع في درجة غليان سائل عند إذابة مادة الكتروليتية في مذيب نقي ؟

المصطلحات الطبية

" المصطلحات العلمية "

Average Velocity	معدل سرعة
Boltzman constant	ثابت بولتزمان
Collision	تصادم
Collision diameter	قطر التصادم
Collision Number	عدد التصادم
Collision Properties	خواص التصادم
Compressibility	انضغاطيه
Compressibility Factor	عامل انضغاطيه
Degrees of freedom	درجات الحرية
Rotational	الدورانية
Translational	الانتقالية
Vibration	الاهتزازية
Diffusion	انتشار
Distribution	توزيع
Effusion	أندفاق
Elastic	مرن
Elastic Collision	تصادم مرن
Excluded Volume	حجم مستثنى
Exponential	اسي
Exponential Factor	عامل اسي
Glancing Collision	تصادم انحرافي

Head On Collision	تصادم رأسي
Horizontal Point Of inflection	نقطة الالتواء الأفقية
Kinetic Molecular theory	نظرية جزيئية حركية
Low Of Corresponding states	قانون الحالات المناظرة
Linear Molecule	جزيئية خطية
Mean free Path	معدل الممر الحر
Model	نموذج
Molecules	جزيئات
Motion	حركة
Non-Ideal Behavior	سلوك غير مثالي
Numerical Values	قيم عددية
Real Gases	غازات حقيقية
Root mean square velocity	جذر تربيعي لمعدل ربع السرعة
Speed	انطلاقه
Speed Average	معدل انطلاقه
Kilocalorie	السعر الكبير
Measurement	قياس
Thermal changes	التغيرات الحرارية
Insulated	اناء معزول
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Electrical heater	مسخن كهربائي
Electrical energy	طاقة كهربائية
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Internal energy	طاقة داخلية

Heat Content or Enthalpy	المحتوى الحرارى
Products	نواتج
Reactants	متفاعلات
Thermochemical equations	المعادلات التيرموكيميائية
Reverse reaction	تفاعل مضاد
Heat Summation	المجموع الحرارى
Heat of Formation	حرارة التكوين
Rhombic	معينى
Monoclinic	منشورى
Heat of Combustion	حرارة الاحتراق
Accelerator	مسرّع للتفاعل
Spontaneous	تلقائى
Surroundings	وسط
Isolated System	نظام معزول
Closed System	نظام مغلق
Open System	نظام مفتوح
State Functions	دوال حالة
Heat of Combustion	حرارة الإحتراق
Heat of solution & Dilution	حرارة الذوبان والتخفيف
Hydration	الاماءة
Neutralization	التعادل
Work done	الشغل المبذول
Standard Conditions	الظروف القياسية
Disorder	عدم الانتظام

Quantum mechanics	ميكانيكا الكم
Free Energy	الطاقة الحرة
Concentration	التركيز
Electron affinity	القابلية للإلكترونات
Rate	معدل
Molecularity	الجزئية
Unimolecular	أحادي الجزئية
Bimolecular	ثنائية الجزئية
Termolecular	ثلاثي الجزئية
Zero Order	الرتبة صفر
First Order	الرتبة الأولى
Specific rate	المعدل النوعي
Specific velocity constant	ثابت السرعة النوعي
Intercept	نقطة تقاطعه
Second Order	الرتبة الثانية
Third Order	الرتبة الثالثة
Pseudo- molecular reaction	التفاعلات الجزئية الكاذبة
Reversible reaction	تفاعلات متعاكسة
Parallel reaction	تفاعلات متوازية
Temperature coefficient	المعامل الحراري
Alternative method	الطريقة التبادلية
Graphical method	طريقة الرسم البياني
Oswald's Isolation method	طريقة العزل لأوستفالد
Catalysis	الحفز

Catalyst	عامل الحفز
Homogeneous	متجانس
Heterogeneous	غير متجانس
Intermediate Compound	مركب وسط
Poisoning	تسمم
Promoters	مواد منشطه
Autocatalysis	الحفز الذاتي
Absorbed light	ضوء ممتص
Absorption Coefficient	معامل الامتصاص
Absorption Position	موقع الامتصاص
Absorption Spectrum	طيف الامتصاص
Anharmonic oscillator	مهتز غير توافقي
Antibonding Orbital	مدار مضاد لارتباط
Band Spectrum	طيف بحزمة واحدة
Bond Strength	قوة الرابطة
Continuous absorption	الامتصاص المستمر
Defects	تشوهات
Donor	مانح
Deactivation	تنشيط
Excited	مهيج (مثار)
Energy level	مستوى الطاقة
Electronic Configuration	ترتيب الكتروني
Energy Transfer	انتقال الطاقة
Emulsion	مستحلب

Free Energy	طاقة حرة
Fluorescence	فلورة
Free radical	شق حر
Flash photolysis	تحلل ضوئى وميضى
Filter	مرشح
Grand state	الحالة الاساسية
Grating	حز
Harmonic oscillator	مهتز توافقى
Incident light	ضوء ساقط
Internuellar distance	المسافة بين نواتين
Intensity of light	شدة الضوء
Internal conversion	تحول داخلى
Intersystem crossing	عبور بين المنظومات
Initiation step	خطوة الشروع
Mono-chromatic light	ضوء ذو طول موجى واحد
Molar absorption coefficient	معامل الامتصاص المولارى
Minimum	النهاية الصغرى
Nuclear motion	حركة نووية
Photochemical	كيميائى ضوئى
Photochemistry	كيمياء ضوئية
Primary process	عملية أولية
Parabola	قطع مكافئ
Phosphorescence	فسفرة
Photocell	خلية ضوئية

Photon	فوتون
Quantum	كوانتم
Quenching	اخماد
Quencher	مخمّد
Restoring force	قوة الاسترجاع
Rotational level	مستوى دوران
Radiative process	عملية اشعاعية
Selectivity	اختيارية
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائي
Secondary process	عملية ثانوية
Spin Multiplicity	تعددية البرم
Singlet state	حالة احادية
Sensitization	تحسس
Spin	برم
Steady state	حالة الاطراد
Stabilizer	عامل استقرار
Sub- image	صورة جزئية
Transmitted light	ضوء خارج
Thermal reaction	تفاعل حرارى
Triplet state	حالة ثلاثية
Thermostate	منظم حرارة
Vibrational motion	حركة اهتزازية
Vibrational Frequency	تردد الاهتزاز
Wave Length	طول موجى

Wave number	عدد موجى
Amalgam	مملغم
Anode	أنود
Buffer solution	محلول منظم
Calomel electrode	قطب الكالوميل
Cathode	كاثود
Ceramic	خزفى
Decomposition Voltage	جهد التحلل
Electrolyte	الكتروليت
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Flake	قشرة
Flexibility	مرونة
Fuel cell	خلية وقود
Galvanic cell	خلية جلفانية
Insulator	عازل
Mobility	حركية
Over voltage	الجهد الزائد
Polarization	استقطاب
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Salt Bridge	حبر ملحي
Semi – Conductor	شبه موصل
Standard cells	خلية قياسية
Strength	متانه
Switch	مفتاح

Corrosion	تآكل
Corrosion Inhibitors	مانع التآكل
Galvanic Corrosion	تآكل جلفاني
Pitting Corrosion	تآكل تنقرى
Glass electrode	قطب زجاجى
Hydrogen electrode	قطب الهيدروجين
Standard Potentiale	الجهد القياسى
Liquid Junction	اتصال سائل
Application	تطبيقات
Metal Electrode	أقطاب معدنية
Amalgam Electrode	أقطاب مملغمة
Gaseous Electrode	أقطاب غازية
Galvanic cell	خلية جلفانية
Standard cell	خلية قياسية
Electromotive Series	السلسلة الكهروكيميائية
Conductance	التوصيل
Resistance	المقاومة
Current	تيار
Dielectric constant	ثابت العزل
Electric Field intensity	شدة المجال الكهربى
Electrolytic dissociation	التفكك الالكتروليتى
Ionization Theory	نظرية التأين
Electromotive Force	القوة الدافعة الكهربائية
Equivalent Conductance	التوصيل المكافئ

Ionization potential	جهد التأين
Potential	جهد
Ion - association	التجمع الايوني
Degree of dissociation	درجة التفكك
Transport numbers	أعداد الانتقال
The charge density	كثافة الشحنة
Anode and cathode	القطب الموجب والسالب
Colloidal	غروية
True solution	محلول حقيقي
Suspension	عالق
Interface	السطح البيني
Disperse phase	طور التشتت
Dispersion Medium	وسط التشتت
Foam	الرغوة
Emulsion	مستحلب
Colloidal sol	الصول الفردي
Lyophilic sol	الصول اللايوفيلي
Hydrophilic sol	الصول الهيدروفيلي
Lyophobic sol	الصول اللايوفوبي
Hydrophobic sol	الصول الهيدروفوبي
Tyndall effect	تأثير تندال
Electrophoresis	الالكتروفورينية
Elastic Gel	الجل المرن

Non - Elastic Gel	الجل الغير المرن
Silica Gel	السليكا جل
Swelling	الابتلاع
Emulsions	المستحلبات
Droplet	قطيرة
Outer phase	الطور الخارجى
Inner phase	الطور الداخلى
Emulsifying Agent	عامل الاستحلاب
Polar groups	مجاميع قطبية
Detergents	منظفات
Casein	كازاين
Anionic Detergents	أنيونيا
Aerosol	الايروسول
Adsorbent	المادة المازة
Two Dimensional	بعدين
Initial slope	الميل الابتدائى
Peptization	الببتزة (التجزئة)
Dialyses	طريقة الفصل الغشائى
Electro Osmosis	الالكترواسموزيز
Streaming Potential	جهد التدفق
Sedimentation Potential	جهد الترسيب
Brownian Movement	الحركة البروانيه
Protective colloids	الغرويات الواقية
Curd formation	تخثر اللبن

Activated complex	معقد نشط
Active centers	مراكز فعالة
Carrier	حامل
Catalyst	عامل حفاز
Cracking	تخطيم
Cracks	شقوق
Crystal Defect	عيب بلورى
Dislocation	انخلاع
Fouling	انساخ
Interstitial	بينى
Poisoning	تسمم
Pores	مسافات
Promoter	مرقى
Retardation	إعاقة
Sintering	تلبد
Support	سند
Supported	مسند

الملاحق

" الملاحق "

جدول (1) بعض الثوابت الفيزيائية

بوحدة SI

الثابت	الرمز	القيمة والوحدة
سرعة الضوء	c	$2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ coulomb}$
كتلة الإلكترون	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
قوة التجاذب	G	$1.660 \times 10^{-11} \text{ Nm}^2 \text{ kg}$
كتلة البروتون	mp	$1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
ثابت بولتزمان - ستيفان	δ	$5.669 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
ثابت بولتزمان	$K = R/NA$	$1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
ثابت بلانك	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$
ثابت أفوجادرو	NA	$6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
ثابت فاراداي	F	$9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
ثابت الغاز	R	$8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

جدول (2) معاملات التحويل

الكمية	الكمية	تعريفها بوحدة SI
الطول	أنجستروم A	$10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$
الحجم	الليتر L	$10^{-3} \text{ m}^3 = \text{dm}^3$
الضغط	ضغط الجو atms	$1.013 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$
	ملم زئبق mm Hg	$1.333 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$
طاقة التنشيط	سعر Cal	4.184 J
درجة الحرارة	درجة مئوية C°	$T = (t + 273.15) \text{ K}$
النتروجية	بواز P	$100^{-1} \text{ Kg m}^{-1} \text{ S}^{-1}$
التركيز	مول لترا	$10^3 \text{ mol m}^{-3} = \text{mol dm}^{-3}$

جدول (3) بعض الثوابت وتعريفها

بنظام SI

الكمية	رمزها	الوحدة	تعريفها بوحدات SI
القوة	F	نيوتن N	$\text{kgm s}^{-2} = \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
الضغط	P	باسكال Pa	$\text{kgm}^{-1} \text{S}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
الطاقة	E	جول J	$\text{kgm}^2 \text{S}^{-2}$
القدرة	P	واط W	$\text{kgm}^2 \text{S}^{-3} = \text{J S}^{-1}$
الشحنة الكهربائية	Q	كولوم C	A . S
فرق الجهد الكهربى	V	فولت V	$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-1} = \text{JA}^{-1} \text{S}^{-1}$
المقاومة الكهربائية	R	أوم Ω	$\text{kg m}^2 \text{S}^{-3} \text{A}^{-2} = \text{V} \cdot \text{A}^{-1}$
التوصيل الكهربى	\dot{C}	سيمنس S	$\text{A}^2 \text{S}^2 \text{m}^{-2} \text{kg}^{-2} = \text{As V}^{-1}$
السعة الكهربائية	C	فراڊ F	$\text{A}^2 \text{S}^4 \text{kg}^{-1} \text{m}^{-2} = \text{A V}^{-1} \text{S}^{-1}$
التردد		هرتز Hz	
الآنترولى	s	-	$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$
معدل السرعة	r	-	$\text{mol m}^{-3} \text{S}^{-1}$
ثابت معدل السرعة	k	(n + 1) -	$\text{M}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{S}^{-1}$
طاقة التنشيط	E	- عند الرتبة	Jmol^{-1}
معدل سرعة التصادم	Z	-	$\text{m}^{-3} \text{S}^{-1}$
منتوج الكم	Φ	-	بدون وحدة

جدول (4) قيم التوصيل الأيوني المكافئ

لبعض الأيونات في الماء عند 25 م°

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
197.8	OH ⁻	349.8	H ⁺
76.35	Cl ⁻	38.66	Li ⁺
78.20	Br ⁻	50.10	Na ⁺
76.0	I ⁻	73.52	K ⁺
71.34	NO ₃ ⁻	77.80	Rb ⁺
55.84	BrO ₃ ⁻	77.30	Cs ⁺
40.75	IO ₃ ⁻	62.1	Ag ⁺
67.3	ClO ₄ ⁻	73.5	NH ₄ ⁺
40.9	Ac ⁻	74.7	Tl ⁺
55.4	F ⁻	53.06	Mg ²⁺
54.5	IO ₄ ⁻	59.50	Ca ²⁺
64.6	ClO ₃ ⁻	50.46	Sr ²⁺
54.6	HCO ₂ ⁻	63.64	Ba ²⁺
44.5	HOCO ₂ ⁻	54	Cu ²⁺
39.8	ClCH ₂ CO ₂ ⁻	53.7	Ni ²⁺
41.8	CNCH ₂ CO ₂ ⁻	53.5	Co ²⁺
35.8	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	53.1	Mn ²⁺
32.6	C ₂ H ₇ CO ₂ ⁻	59.0	Zn ²⁺
40.2	HCO ₂ CO ₂ ⁻	52.7	Cd ²⁺
32.3	Benzoate	69.45	Pb ²⁺
74.15	Ox ²⁻	69.6	La ³⁺
80.0	SO ₄ ²⁻	69.35	Nd ³⁺
99.1	Fe (CN) ₆ ³⁻	69.9	Ce ³⁺
83.6	P ₃ O ₉ ³⁻	99.2	Co(NH ₃) ₆ ³⁺
1113.1	Fe (CN) ₆ ⁴⁻	44.9	N (CH ₃) ₄ ⁺
93.7	P ₄ O ₁₂ ⁴⁻	32.6	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺

جدول (5) قيم التوصيل الأيوني المكافئ
لبعض الأيونات في المثلثات عند 25 م°

λ_0^-	الأيون	λ_0^+	الأيون
40.2	F ⁻	143	H ⁺
52.35	Cl ⁻	39.5	Li ⁺
56.5	Br ⁻	45.6	Na ⁺
61	I ⁻	53	K ⁺
61	NO ₃ ⁻	57.4	Rb ⁺
70	ClO ₄ ⁻	62.3	Cs ⁺
60	CNS ⁻	50.3	Ag ⁺
36.5	PH ₄ B ⁻	60.5	Tl ⁺⁴
47	picrate ⁻	59	NH ₄ ⁺
		69	Me ₄ N ⁺
		45	Et ₄ N ⁺
		44	n-Pr ₄ N ⁺
		39.4	n-Bu ₄ N ⁺
		57.6	Mg ²⁺
		60	Ca ²⁺
		59	Sr ²⁺
		60	Ba ²⁺
		59.6	Zn ²⁺
		57.4	Cd ²⁺

جدول (6) بعض الثوابت الفيزيائية للمذيبات

الإلكتروليتيّة عند 25م

المذيب	الكثافة	ثابت العزل	اللزوجة
الماء	0.99707	78.5	0.00893
الكحول الميثيلي	0.7866	32.6	0.00545
الكحول الإيثيلي	0.7851	24.3	0.0109
البنزين	0.8737	2.3	0.0060
الدايوكسات	1.0280	2.2	0.01196
ثنائي كلوريد الأثيلين	1.2453	10.1	0.00785
البيريدين	0.9779	12.0	0.00882
الأسيتون	0.7845	20.7	0.00304
النيتروبنزين	1.1986	34.5	0.01811
الفورمالدهيد	1.1292	109.0	0.0330
حامض الكبريتيك	1.8255	110.0	0.2454

المراجع

" المراجع "

- 1- الكيمياء الفيزيائية جوردن بارد - الدار الدولية للنشر والتوزيع - دار
ماكجروهيل للنشر 1990 م .
- 2- الكيمياء الفيزيائية أ . د . أحمد محمد عزام - الدار الدولية للنشر
والتوزيع 1991 م .
- 3- الكيمياء الفيزيائية د . صبحي خميس علوان وآخرون - جامعة الموصل
1983 م
- 4- الكيمياء الفيزيائية ف . كيريف - دار مير للطباعة والنشر 1980 م
- 5- الكيمياء الفيزيائية - مبادئ سرعة التفاعلات الكيميائية أ . د . علي
عبد الحسين سعيد - جامعة البصرة 1980
- 6- الكيمياء الفيزيائية الحركية د . محسن البيرماني وآخرون - جامعة بغداد
1984
- 7- الكيمياء الحركية والكهربية أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار
النشر للجامعات 2003 م
- 8- الحرارة والديناميكا الحرارية مارك د.زيمانسكي . دار ماكجروهيل
لنشر 1981 م
- 9- الكيمياء الكهربائية د . جلال محمد صالح . جامعة دمشق 1977م
- 10- كيمياء الحفز والسطوح أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار النشر
للجامعات 2004 م
- 11- أساسيات الكيمياء العامة د . سمير المدني . دار الفجر للنشر
والتوزيع 1997 م
- 12- الكيمياء العامة د . عادل جرار وآخرون . دار الضياء للنشر
1992 م

- 13- الكيمياء العامة د . عباس العوضي وآخرون . 1988 م
- 14- مبادئ الكيمياء العامة أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع 2004 م
- 15- الديناميك الكيميائي والكيمياء الضوئية د . جلال محمد صالح . جامعة بغداد 1982
- 16- الأيونات في المحلول د . طارق عبد القاسم . جامعة البصرة 1983م
- 17- ميكانيكا الكم في الكيمياء د . مسلم عبد محمد . جامعة الموصل 1984م
- 18- تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية أ . د . محمد مجدي عبد الله واصل . دار الفجر للنشر والتوزيع 2004 م

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم

المحتويات

الصفحة

* الإهداء

* المقدمة

* الباب الأول : النظرية الحركية للغازات

15	- مقدمة
15	- ضغط الغاز
18	- السرعة الجزيئية ، الطاقة الحركية ودرجة الحرارة
20	- بعض القيم العددية للطاقة الحركية والسرعة الجزيئية
21	- معدل المسار الحر ، قطر التصادم وعدد التصادم
24	- النظرية الحركية للزوجات الغازات
27	- التوصيل الحراري
28	- إنتشار الغازات
31	- درجات الحرية
34	- مبدأ تساوي توزيع الطاقة والسعة الحرارية
35	- توزيع السرعة الجزيئية
42	- بعض القيم العددية لخواص التصادم
43	- الإندفاق والحزم الجزيئية
44	- قياس الضغط التجاري للمواد الصلبة بطريقة الإندفاق
46	- اصطدام الجزيئات بالسطح

الصفحة

- 47 - نظرية السلوك غير المثالي ومعادلة فان درفال
- 50 - معادلة فاندرفال والنقطة الحرجة
- 51 - معادلة فاندرفال وقانون الحالات المناظرة
- 53 - أمثلة محلولة
- 59 - الأسئلة

* الباب الثاني : انديناميكا الحرارية

- 63 - تعريفات أساسية
- 64 - القانون الأول للديناميكا الحرارية
- 64 - الشغل - الحرارة والتغير في الطاقة
- 66 - شغل الضغط - حجم
- 66 - المحتوى الحراري (الانثاليبي)
- 67 - السعة الحرارية تحت حجم ثابت وضغط ثابت
- العلاقة بين معدل التغير في الطاقة الداخلية مع درجة الحرارة
- 69 - عند ضغط ثابت وحجم ثابت
- 70 - الطاقة الداخلية للغازات المثالية
- 71 - العمليات الأيزوثيرمالية
- 73 - العمليات الأديباتيكية
- 75 - شغل التمدد في العملية الأديباتيكية الإنعكاسية
- 76 - تأثير جول وجومسون
- 77 - القانون الثاني للديناميكا الحرارية
- 78 - دورة كارنوت
- 81 - دورة كارنوت للغازات المثالية

الصفحة

83	- الأنثروبي
84	- تغير الأنثروبي أثناء العمليات الانعكاسية
85	- تغير الأنثروبي أثناء العمليات غير الانعكاسية
87	- تغير الأنثروبي عند خلط الغازات
88	- آلات التبريد
89	- الطاقة الحرة
92	- معادلة كلايرون
94	- تأثير درجة الحرارة في ثابت الإنتران
95	-- القانون الثالث للديناميكا الحرارية
97	- دالة الشغل والطاقة الحرة
99	- تأثير الضغط ودرجة الحرارة في الطاقة الحرة
	- حساب التغير في الطاقة الحرة لغاز مثالي
100	عند ثبوت درجة الحرارة
101	- معادلة جبس - هلمهولتز
102	- أمثلة محلولة
110	- الأسئلة

* الباب الثالث : الكيمياء الحرارية

113	- مقدمة
116	- حرارة التكوين
117	- حرارة التخفيف
118	- حرارة التعادل
118	- حرارة تكوين الأيونات في المحلول

الصفحة

120	- حرارة الإحتراق
120	- إختلاف حرارة التفاعل بدرجة الحرارة
123	- قانون هيس
128	- أمثلة محلولة
136	- الأسئلة

* الباب الرابع : الكيمياء الحركية :

139	- الكيمياء الحركية
140	- سرعة التفاعل
142	- رتبة التفاعل
143	- جزيئية التفاعل
143	- ثابت السرعة النوعي
146	- تفاعلات الرتبة صفر
146	- تفاعلات الرتبة الأولى
148	- أمثلة تفاعلات الرتبة الأولى
149	- تفاعلات الرتبة الثانية
151	- تفاعلات الرتبة الثالثة
152	- إيجاد رتبة التفاعل
156	- التفاعلات المعقدة
156	- التفاعلات المتوازية
157	- التفاعلات المتتالية
158	- التفاعلات العكسية
159	- التفاعلات المتسلسلة

الصفحة

160	- تأثير درجة الحرارة علي سرعة التفاعل
162	- تفسير سرعة التفاعل الكيميائي
162	- نظرية التصادم
165	- نظرية التصادم وتفاعلات الرتبة الأولى
167	- نظرية المعقد النشط
170	- الديناميكا الحرارية لسرعة التفاعل
147	- أمثلة محلولة
177	- الأسئلة

* الباب الخامس : الكيمياء الضوئية

181	- مقدمة
181	- إمتصاص الشعاع
184	- قانون المكافئ الفوتوكيميائي
185	- القانون الأول والثاني في الكيمياء الضوئية
187	- التحولات الفوتوكيميائية
188	- منحنيات الطاقة الكامنة
189	- الأطياف الإلكترونية وقاعدة فرانك - كوندن
191	- تعددية الدوران المغزلي
192	- طرق تبديد طاقة الإثارة
194	- عمر الحالة المثارة وناتج الكم لكل من الفلورة والفسفرة
197	- حركيات العمليات التي تشارك في خمول الجزيء المثار
202	- الكيمياء الضوئية العملية
202	- تحضير المادة الكيميائية ضوئياً

203	- تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي
205	- قانون السرعة في التفاعلات الكيميائية الضوئية
209	- الحساسية الضوئية
211	- التفاعلات الكيميائية الضوئية
214	- التصوير الفوتوغرافي
215	- كيفية تكون الصورة
217	- أمثلة محلولة
228	- الأسئلة

* الباب السادس : الكيمياء الكهربائية

229	- مقدمة
229	- نظرية نرنست
231	- جهد القطب
233	- جهد القطب القياسي
234	- حساب الجهد الكهربائي
235	- حساب القوة الدافعة الكهربائية
235	- الخلايا الكهربائية
236	- الخلايا الجلفانية
237	- خلية دانيال
239	- الخلية العكسية وغير العكسية
241	- قياس القوة الدافعة الكهربائية لخلية جلفانية
241	- الخلايا القياسية
242	- خلية وستون أو خلية الكادميوم

الصفحة

243	- تعيين جهد القطب
244	- قطب الكالوميل
246	- أنواع الأقطاب
246	- الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها
247	- الأقطاب المملغمة
250	- الأقطاب غير المعدنية وغير الغازية
251	- الأقطاب الغازية
251	- قطب الهيدروجين
252	- قطب الكلور
253	- قطب الأكسجين
253	- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أملاحها شحيحة الذوبان....
254	- الأقطاب المعدنية التي تحتوي علي أكاسيدها شحيحة الذوبان....
255	- أقطاب الأكسدة والاختزال
256	- قياس الأس الهيدروجيني
256	- الجهد الزائد
257	- بطاريات الخزن
258	- تآكل المعادن
260	- أمثلة محلولة
265	- الأسئلة

* الباب السابع : الكيمياء الغروية

269	- مقدمة
270	- الخواص العامة للغرويات
270	- تصنيف المجموعات الغروية

الصفحة

272	- خواص المحاليل الغروية
272	- الضغط الأسموزي
273	- التوازن الترسيبي الانتشاري
278	- الترسيب الحبيبي
279	- الخواص الضوئية للغرويات
280	- لزوجة المحاليل الغروية
281	- الخواص الكهربائية وإستقرار الغرويات
286	- قياس أوزان الجزيئات الضخمة المشكلة لمحلول غروي
288	- تحضير الغرويات
288	- طريقة الإذابة
288	- طريقة الانتشار
289	- طريقة التكاثر
290	- أمثلة محلولة
298	- الأسئلة

* الباب الثامن : كيمياء الحفز

303	- مقدمة
303	- عملية الحفز
303	- العوامل الحفازة (الحفازات)
304	- بعض الخصائص العامة للحفازات
205	- تحضير العامل الحافز
307	- التفاعلات الحفزية المتجانسة
308	- التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية

الصفحة

310	- الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة
312	- التحليل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين
	- التحليل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين
314	بواسطة أيونات الكرومات
	- التحليل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين
315	بواسطة أيونات المولبيدات
317	- الحفز الحامضي والقاعدي
320	- الحفز الحامضي والقاعدي النوعي
322	- الحفز الحامضي والقاعدي العام
330	- التفاعلات الحفزية غير المتجانسة
331	- آفة عامل الحفز غير المتجانس
331	- إسترجاع عامل الحفز
332	- الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره
332	- ظاهرة تسمم العامل الحافز
335	- عمليات التنشيط في التفاعلات غير المتجانسة
336	- نظريات الحفز
337	- نظريات المراكز النشطة
340	- نظرية تبلورز للمراكز النشطة
340	- نظريات تكوين مركب وسط
342	- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس
345	- الأسئلة

* الباب التاسع : كيمياء السطوح

349	- مقدمة
-----	---------------

الصفحة

350	- التوتر السطحي
352	- علاقة التوتر السطحي بدرجة الحرارة
353	- الخاصية الشعرية
355	- طرق قياس التوتر السطحي
356	- الطاقة السطحية
358	- الأغشية السطحية
360	- سيلان سائل علي سطح سائل آخر
361	- تأثير المجموعة الوظيفية علي قوي الإلتصاق
362	- سطوح الأجسام الصلبة
363	- الظواهر السطحية في الأجسام الصلبة
364	- زاوية التماس وزاوية التبلل
366	- عملية التبلل
367	- الإمتزاز
368	- تجربة توضح إمتزاز الغازات بالأجسام الصلبة
368	- أنواع الإمتزاز
368	- الإمتزاز الطبيعي (الفيزيائي)
368	- الإمتزاز الكيميائي
369	- الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والإمتزاز الكيميائي
369	- منحنيات الإمتزاز
371	- نظريات الإمتزاز
371	- الإمتزاز ذو الطبقة الواحدة
371	- نظرية لانجماير
372	- معادلة فريندلش

الصفحة

372	- الإمتزاز عديد الطبقات
372	- نظرية الجهد (بولاني)
373	- نظرية الإستقطاب
373	- نظرية التكاثر في الأنابيب الشعرية
374	- نظرية بروناور - إيميت - تيلور (B . E . T)
375	- طرق قياس الإمتزاز
375	- الطريقة الحجمية
376	- الطريقة الوزنية
376	- أمثلة لبعض المواد المازة
378	- أمثلة محلولة
381	- الأسئلة

* الباب العاشر : كيمياء المحاليل

385	- المحلول
385	- المحلول المشبع
385	- طرق التعبير عن تركيب المحلول
387	- أولاً : محاليل الغازات في السوائل
387	- طبيعة الغاز والسائل
387	- تأثير الضغط علي ذوبانية غاز في سائل
389	- تأثير درجة الحرارة علي ذوبانية غاز في سائل
389	- طرق التعبير عن ذوبانية الغاز
389	- الكسر الجزيئي
389	- معامل الذوبانية

الصفحة

389	- معامل الإمتصاص
390	- ثانياً : محاليل السوائل في السوائل
390	- محاليل السوائل عديمة الإمتزاج
390	- محاليل السوائل تامة الإمتزاج
391	- المحاليل المثالية
391	- قانون راؤولت
393	- المحاليل غير المثالية
	- العلاقة بين تركيب المحلول وتركيب البخار
394	الموجود فوقه
395	- ثالثاً : محاليل المواد الصلبة في السوائل
395	- الإنخفاض في الضغط البخاري
397	- الإرتفاع في درجة الغليان
401	- الإنخفاض في درجة التجمد
401	- الخاصية الأسموزية والضغط الأسموزي
402	- حساب الضغط الأسموزي
404	- أمثلة محلولة
411	- الأسئلة
415	* المصطلحات العلمية
429	* الملاحق
437	* المراجع
441	* المحتويات